

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 695**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2014 PCT/EP2014/067993**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15032645**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2014 E 14761298 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 3041881**

54 Título: **Reticulación de polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces mediante adición de compuestos mercapto**

30 Prioridad:

05.09.2013 EP 13183194

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

16.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÜLLER, THOMAS ERNST;
GÜRTLER, CHRISTOPH;
SUBHANI, MUHAMMAD AFZAL;
KÖHLER, BURKHARD y
LEITNER, WALTER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 637 695 T3

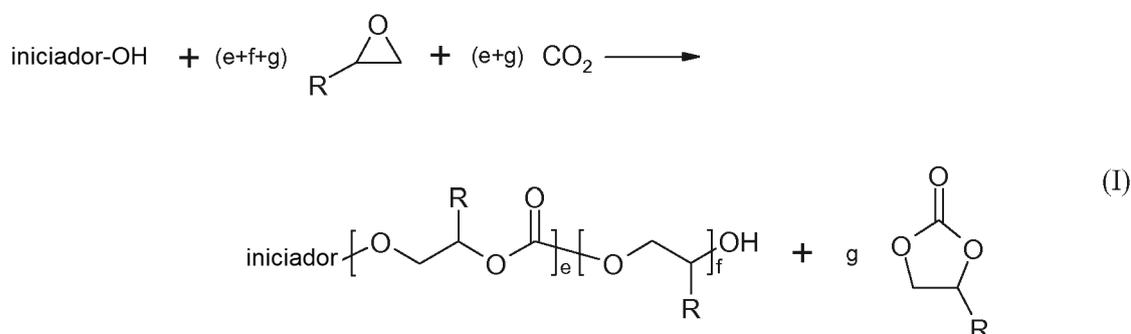
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Reticulación de polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces mediante adición de compuestos mercapto

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatos reticulados con mercapto, en el que se llevan a reacción polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces con mercaptanos polifuncionales y/o azufre con acción de compuestos iniciadores.

Los plásticos modernos deben considerar además de una funcionalidad apropiada también cada vez con más intensidad puntos de vista ecológicos. Esto puede conseguirse, además de por una optimización general de procesos de preparación, también por el uso de gases de efecto invernadero, como dióxido de carbono, como módulos de síntesis para la construcción de polímeros. Así puede obtenerse por ejemplo a través de la fijación de dióxido de carbono en total un mejor equilibrio de proceso-medioambiente. Esta vía se sigue en el sector de la preparación de polietercarbonatos y forma desde hace más de 40 años un estado de investigación intensa (por ejemplo Inoue *et al*, Copolymerization of Carbon Dioxide and Alkylenoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130 (1969) 210-220). En una variante de preparación posible se obtienen a este respecto polietercarbonatopolioles mediante una reacción catalítica de epóxidos y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("iniciador"). Una ecuación de reacción general para esto se proporciona en el esquema (I):



Como producto adicional, en este caso un producto secundario indeseado, se produce además del polietercarbonato un carbonato cíclico (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno).

Los polietercarbonatopolioles presentan, tal como se ha descrito anteriormente, funcionalidades OH que en principio, en el contexto de reacciones posteriores, por ejemplo mediante la adición de diiso- o poliisocianatos, permiten la preparación de productos de reticulación de peso molecular superior. Sería deseable, sin embargo, abrir aún otros modos de reticulación con otros reactivos de reticulación, que puedan facilitar otras cinéticas de reacción y otras propiedades del producto.

En Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 44-18 (2006) 5329-5336 se describen terpolímeros de óxido de propileno, alilglicidiléter y CO₂, que pueden reticularse mediante radiación UV. Sin embargo, este tipo especial de curado es para muchas aplicaciones demasiado lento.

La adición de mercaptoetanol a polietercarbonatos que contienen óxido de vinilciclohexeno como comonomero (química click de tiol-eno) se ha descrito en Macromolecules 44 (2011) 9882-9886.

Esta reacción se usó para funcionalizar polietercarbonatos lateralmente con grupos hidroxilo. Por el contrario, no se ha descrito el curado de polietercarbonatos modificados de esta manera.

En el documento US 3.280.078 se divulga la reticulación de policarbonatos insaturados con azufre.

El uso de polietercarbonatopolioles insaturados y su reticulación no se describe.

El documento WO2012/032028 describe la preparación de polietercarbonatopolioles. El uso de polietercarbonatopolioles insaturados y su reticulación no se describe.

Por tanto, el objetivo de esta invención es proporcionar durómeros de rápido curado y sistemas de revestimiento de polietercarbonatopolioles polifuncionales, líquidos a temperatura ambiente y mercaptanos polifuncionales que pueden obtenerse por medio de reticulación por radicales y presentan una procesabilidad rápida y sencilla.

De acuerdo con la invención se soluciona el objetivo mediante un procedimiento para la preparación de polietercarbonatos reticulados con mercapto, caracterizado porque se llevan a reacción polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces con mercaptanos polifuncionales y/o azufre con acción de compuestos iniciadores.

Sorprendentemente se encontró que polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces especialmente

modificados pueden hacerse reaccionar con mercaptanos polifuncionales de manera rápida y reproducible para dar polietercarbonatos de alto peso molecular, que presentan como cuerpos moldeados duroméricos o como capas buenas propiedades de procesamiento y producto.

5 Esta conducción de la reacción para la obtención de polietercarbonatos reticulados con mercapto, estando unidas las moléculas de polietercarbonato a través de puentes contienen azufre, ha resultado especialmente ventajosa, dado que los productos de partida usados son líquidos o de baja viscosidad ya a bajas temperaturas. De esta manera puede prepararse en el intervalo de tiempo breve, sin gran entrada de energía, una mezcla de reacción homogénea que puede curarse muy rápidamente. Por consiguiente, pueden obtenerse dentro de una conducción de
10 reacción sencilla y económica cuerpos moldeados reticulados tridimensionales o capas delgadas reticuladas con propiedades estables.

En los polietercarbonatopoliolos que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden encontrarse los dobles enlaces en la cadena principal y/o en cadenas laterales.

Siempre que no se indique lo contrario significa el término "doble enlace" en el contexto de la presente invención un doble enlace C=C.

15 Por medio del procedimiento presentado anteriormente pueden reticularse los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces, que llevan dobles enlaces ricos en electrones de manera distinta, mediante mercaptanos polifuncionales y/o azufre. Según esto pueden suponerse en principio dos posibilidades, sirviendo la densidad de electrones del etileno como referencia. Los dobles enlaces más ricos en electrones presentan una densidad de electrones más alta y dobles enlaces más pobres en electrones presentan una densidad de electrones más baja que
20 el etileno. Una densidad de electrones distinta de este tipo dentro del doble enlace puede obtenerse mediante el uso de sustituyentes distintos, en proximidad o en la posición alilo con respecto al doble enlace.

En el intervalo de la reacción de reticulación de acuerdo con la invención es posible a este respecto tanto la reticulación de polietercarbonatopoliolos, que llevan dobles enlaces ricos y/o pobres en electrones a lo largo de la misma cadena de polímero, como también la reticulación de mezclas de polietercarbonatopoliolos de polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces ricos en electrones y polietercarbonatopoliolos que
25 contienen dobles enlaces pobres en electrones. Se prefiere la reticulación de polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces ricos en electrones.

Así pueden obtenerse por ejemplo dobles enlaces pobres en electrones mediante el uso de sustituyentes con efecto -M o efecto -I en el doble enlace. Los sustituyentes con un efecto -M pueden distribuir la densidad de electrones mediante deslocalización de carga mesomérica desde el doble enlace hacia los sustituyentes. Los sustituyentes con un efecto -I pueden reducir la densidad de electrones en el doble enlace mediante un efecto inductivo. Ejemplos de tales sustituyentes que conducen a dobles enlaces pobres en electrones son -F, -Cl, -Br, -I, -COH, -COX, -COOX; -C=N, y/o -NO₂, pudiendo representar X en cada caso alquilo sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no
30 sustituido.

Así pueden obtenerse por ejemplo dobles enlaces ricos en electrones mediante el uso de sustituyentes con efecto +M o +I en el doble enlace. Los sustituyentes con un efecto +M pueden distribuir la densidad de electrones mediante deslocalización de carga mesomérica desde los sustituyentes hacia el doble enlace. Los sustituyentes con un efecto +I pueden elevar la densidad de electrones en el doble enlace mediante un efecto inductivo. Los sustituyentes adecuados son por ejemplo -OX, -OCOX, -X, -CH₂X y/o -CH=CHX, siendo X alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido. Tales sustituyentes pueden contribuir, en la proximidad o en la posición alilo con respecto a un doble enlace, a un aumento de la densidad de electrones del
35 doble enlace.

La reacción radicalaria de acuerdo con la invención con mercaptanos polifuncionales puede realizarse solo con polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces ricos en electrones, solo con polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces pobres en electrones o con polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces tanto pobres en electrones como también ricos en electrones. Además, es posible usar mezclas de polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces ricos en electrones y polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces pobres en electrones. Sin embargo se prefieren polietercarbonatopoliolos o mezclas de polietercarbonatopoliolos, en los que el contenido molar en dobles enlaces ricos en electrones es mayor al contenido
40 en dobles enlaces pobres en electrones. Se prefieren especialmente polietercarbonatopoliolos que contienen solo dobles enlaces ricos en electrones.

Los polietercarbonatopoliolos insaturados contienen preferentemente al menos dos dobles enlaces, preferentemente más de dos dobles enlaces, de manera especialmente preferente de 4 a 20 dobles enlaces por molécula.

Los mercaptanos polifuncionales en el sentido de la invención son compuestos orgánicos que contienen al menos dos funcionalidades S-H, preferentemente más de dos grupos tiol, de manera especialmente preferente de 3 a 4 grupos tiol por molécula de reticulador. Se prefieren muy especialmente ésteres del ácido 3-mercaptopropiónico o del ácido 2-mercaptoacético con alcoholes polifuncionales, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, glicerol, di-glicerol, triglicerol, trimetiloletano,
55

5 trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, di-trimetiloletoano, pentaeritritol, dipentaeritritol o sorbitol o los productos de etoxilación o propoxilación de estos polioles, preferentemente trimetilolpropano o pentaeritritol. También oligómeros del 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano o 3-mercaptopropilmetildietoxisilano son adecuados como mercaptanos polifuncionales. Otros dimercaptanos adecuados son dimercaptoalcanos, tales como 1,2-dimercaptoetano, 1,6-dimercaptohexano o 1,12-dimercaptododecano. Otros dimercaptanos adecuados son compuestos dimercaptoaromáticos, tales como 1,3-dimercaptobenceno, 1,4-dimercaptobenceno o 4,4'-dimercaptodifeniléter. También mercaptoheterociclos, tales como 2,5-dimercaptotiadiazol o 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina son adecuados como mercaptanos polifuncionales. El número máximo de grupos mercapto dentro de los mercaptanos polifuncionales es en principio no limitativo, sin embargo asciende de manera conveniente a menos de 20, preferentemente a menos de 12 y además preferentemente a menos de 8. Este número máximo de grupos mercapto por mercapto puede conducir dentro del procedimiento de acuerdo con la invención a una densidad de reticulación suficiente con una flexibilidad suficiente del producto reticulado.

15 Los compuestos iniciadores en el sentido de la invención son compuestos orgánicos u organometálicos, que presentan enlaces que se descomponen en radicales como función de un desencadenante externo, como por ejemplo acción de la temperatura o radiación con luz.

20 En una forma de realización alternativa se reticula el polietercarbonato que contiene dobles enlaces con azufre elemental y/o sustancias donadoras de azufre (que pueden considerarse en el sentido de la presente invención también como "azufre"), como por ejemplo dicloruro de diazofre (S_2Cl_2). En este caso se usan como compuesto iniciador catalizadores de vulcanización, tales como por ejemplo 2-mercaptobenzotiazol o disulfuro de tetrametiluram.

La presente invención se describe en más detalle a continuación en relación con otros aspectos y formas de realización. Éstos pueden combinarse de manera discrecional entre sí, siempre que del contexto no resulte de manera unívoca lo contrario.

25 En una configuración del procedimiento puede comprender la preparación de los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces las etapas:

(α) disponer un catalizador y:

- ($\alpha\alpha$) un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y/o
- ($\alpha\beta$) un compuesto iniciador con funcionalidad H,

30 (γ) dosificar dióxido de carbono y

- al menos dos epóxidos, en el que al menos uno de los dos epóxidos presenta un doble enlace
- o
- un epóxido y un anhídrido cíclico insaturado.

En este caso se prefiere que este procedimiento comprenda además la etapa (β) entre la etapa (α) y la etapa (γ):

35 (β) dosificar al menos un epóxido, en el que el o los epóxidos dosificados en la etapa (γ) pueden ser iguales o distintos del epóxido dosificado o de los epóxidos dosificados en la etapa (β).

Además, se prefiere que el catalizador sea un catalizador DMC.

40 Sorprendentemente se encontró que mediante la elección de compuestos insaturados adecuados en la síntesis del polietercarbonatopoliole que contiene dobles enlaces pueden obtenerse polímeros que en comparación con el estado de la técnica presentan propiedades especialmente favorables. Los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces pueden obtenerse de manera reproducible en alto rendimiento y muestran mediante la conducción del procedimiento seleccionada una distribución de masa molecular estrecha y solo una muy baja proporción de monómeros que no han reaccionado. Mediante integración de anhídridos cíclicos en la cadena de polímero formada puede contener el polietercarbonatopoliole formado junto a grupos éter y carbonato adicionalmente grupos éster.

45 Además, los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces que pueden obtenerse mediante este procedimiento pueden reticularse de manera especialmente ventajosa por radicales con mercaptanos y conducen así a polietercarbonatos reticulados con mercapto con buenas propiedades de uso y conducción de procedimiento sencilla. Sin estar unido por la teoría, resulta esta conducción del procedimiento sencilla en el contexto de la reticulación mediante la reactividad de los dobles enlaces del polietercarbonatopoliole con los mercaptanos.

50 Además, dentro de una forma de realización preferente del procedimiento para la preparación de los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces puede ascender la temperatura en la etapa (γ) a más de o igual a 60 °C y a menos de o igual a 150 °C. Este intervalo de temperatura durante la polimerización ha resultado especialmente adecuado para sintetizar, con una velocidad de reacción suficiente y con una alta selectividad, los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces. En el intervalo de temperaturas más bajas puede ajustarse una velocidad de reacción solo insuficiente y en caso de temperaturas más altas puede aumentar muy fuertemente

la proporción de productos secundarios indeseados.

En el procedimiento que puede usarse de acuerdo con la invención pueden usarse como monómeros sin grupos insaturados epóxidos con 2-45 átomos de carbono que no llevan doble enlace. En el caso de los epóxidos con 2 - 45 átomos de carbono se trata por ejemplo de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que comprende 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, epóxidos de α -olefinas C6-C22, como 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, 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-epoxidadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C1-C24 de ácidos grasos epoxidados, epíclorhidrina, glicidol, y derivados del glicidol como por ejemplo glicidiléter de alcanoles C1-C22, ésteres glicídlicos de ácidos alcanocarboxílicos C1-C22. Ejemplos de derivados del glicidol son fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, metilglicidiléter, etilglicidiléter y 2-etilhexilglicidiléter. Preferentemente pueden usarse como epóxidos óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Para la preparación de los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces que pueden usarse de acuerdo con la invención se usa además un compuesto iniciador con funcionalidad H.

Los agentes de suspensión que se usan en la etapa (α) para la suspensión del catalizador DMC, no contienen grupos con funcionalidad H.

Como agentes de suspensión son adecuados todos los disolventes polares-apróticos, débilmente polares-apróticos y no polares-apróticos, que en cada caso no contienen grupos con funcionalidad H. Como agentes de suspensión pueden usarse también una mezcla de dos o varios de estos agentes de suspensión. A modo de ejemplo se mencionan en este punto los siguientes disolventes polares-apróticos: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (a continuación denominado también carbonato de propileno cíclico), 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metilacetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Al grupo de los disolventes no polares y débilmente polares-apróticos pertenecen por ejemplo éteres, tales como por ejemplo dioxano, dietiléter, metil-terc-butiléter y tetrahydrofurano, ésteres, tales como por ejemplo acetato de etilo y acetato de butilo, hidrocarburos, tales como por ejemplo pentano, n-hexano, benceno y derivados de benceno alquilados (por ejemplo tolueno, xileno, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, tales como por ejemplo, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono. Preferentemente como agente de suspensión se usan 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno y diclorobenceno así como mezclas de dos o más de estos agentes de suspensión, prefiriéndose especialmente 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolan-2-ona o una mezcla de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolan-2-ona.

En una forma de realización alternativa, como agentes de suspensión que se usan en la etapa (α) para la suspensión del catalizador DMC se seleccionan uno o varios compuestos el grupo que está constituido por lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos. Sin estar unido a una teoría, se integran en la cadena de polímero tales agentes de suspensión en el desarrollo posterior del desarrollo de polimerización en presencia de un iniciador. Mediante esto se suprime las etapas de purificación posteriores.

Las lactonas alifáticas o aromáticas son compuestos cíclicos que contienen un enlace éster en el anillo. Los compuestos preferentes son lactonas de anillo de 4 miembros tales como β -propiolactona, β -butirolactona, β -isovalerolactona, β -caprolactona, β -isocapro lactona, β -metil- β -valerolactona, lactonas de anillo de 5 miembros, tales como γ -butirolactona, γ -valerolactona, 5-metilfuran-2(3H)-ona, 5-metilidendihidrofuran-2(3H)-ona, 5-hidroxifuran-2(5H)-ona, 2-benzofuran-1(3H)-ona y 6-metil-2-benzofuran-1(3H)-ona, lactonas de anillo de 6 miembros, tales como δ -valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona, dihidroumarina, 1H-isocromen-1-ona, 8H-pirano[3,4-b]piridin-8-ona, 1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona, 7,8-dihidro-SH-pirano[4,3-b]piridin-5-ona, 4-metil-3,4-dihidro-1H-pirano[3,4-b]piridin-1-ona, 6-hidroxi-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, 7-hidroxi-3,4-dihidro-2H-cromen-2-ona, 3-etil-1H-isocromen-1-ona, 3-(hidroximetil)-1H-isocromen-1-ona, 9-hidroxi-1H,3H-benzo[de]isocromen-1-ona, 6,7-dimetoxi-1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona y 3-fenil-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, lactonas de anillo de 7 miembros, tales como ϵ -caprolactona, 1,5-dioxepan-2-ona, 5-metiloxepan-2-ona, 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, y lactonas de anillo de número de miembros superior, tales como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona.

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

- Como carbonatos cíclicos se usan preferentemente compuestos con al menos tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato. Los compuestos preferentes son carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol (5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona), carbonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, carbonato de 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, carbonato de 1,3-butanodiol, carbonato de 2-metil-1,3-propanodiol, carbonato de 2,4-pentanodiol, carbonato de 2-metil-butano-1,3-diol, carbonato de TMP-monoaliléter, carbonato de pentaeritritoldialiléter, 5-(2-hidroxi)etil-1,3-dioxan-2-ona, 5-[2-(benciloxi)etil]-1,3-dioxan-2-ona, 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxolan-2-ona, 5-etil-5-metil-1,3-dioxan-2-ona, 5,5-dietil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-(fenilamino)-1,3-dioxan-2-ona y 5,5-dipropil-1,3-dioxan-2-ona. Se prefieren especialmente carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol.
- Los carbonatos cíclicos con menos de tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato no se integran o se integran solo en una baja proporción en la cadena de polímero con las condiciones del procedimiento de acuerdo con la invención para la copolimerización de epóxidos y CO₂.
- Los carbonatos cíclicos con menos de tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato pueden usarse sin embargo conjuntamente con otros agentes de suspensión. Los carbonatos cíclicos preferentes con menos de tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato son 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.
- Los anhídridos cíclicos son compuestos cíclicos que contienen un grupo anhídrido en el anillo. Los compuestos preferentes son anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido difénico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido norbornendioico y sus productos de cloración, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido diglicólico, anhídrido 1,8-naftálico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido hexadecenilsuccínico, anhídrido octadecenilsuccínico, anhídrido 3- y 4-nitroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido itacónico, anhídrido dimetilmaleico, anhídrido 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 y 3[(2E)-but-2-en-1-il]dihidrofuran-2,5-diona. Se prefieren especialmente anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.
- Como catalizador para la preparación de los polietercarbonatopolioles de acuerdo con la invención con dobles enlaces se usa preferentemente un catalizador DMC (catalizador de cianuro de metal doble). Pueden usarse adicionalmente o como únicos catalizadores también otros catalizadores para la copolimerización de óxidos de alquileo y CO₂, catalizadores activos, tales como por ejemplo carboxilatos de cinc o complejos tipo Salen de cobalto. Los carboxilatos de cinc adecuados son por ejemplo sales de cinc de ácidos carboxílicos, en particular ácidos dicarboxílicos, tales como ácido adípico o ácido glutárico. Un resumen sobre los catalizadores conocidos para la copolimerización de óxidos de alquileo y CO₂ lo proporciona por ejemplo Chemical Communications 47 (2011) 141-163.
- Los compuestos de cianuro de metal doble que contienen catalizadores DMC que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua.
- El término terpolimerización en el sentido de la invención comprende la polimerización de al menos un epóxido, al menos un comonómero con un doble enlace (epóxido y/o anhídrido cíclico) y CO₂. La terpolimerización en el sentido de la invención incluye conjuntamente en particular también la copolimerización de en total más de tres monómeros.
- Una forma de realización preferente del procedimiento que puede usarse de acuerdo con la invención para la preparación de polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces está caracterizado porque
- (α) [primera etapa de activación] se disponen un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, un compuesto iniciador con funcionalidad H, una mezcla de un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y un compuesto iniciador con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H y se separan eventualmente agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida, añadiéndose el catalizador DMC al agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, al compuesto iniciador con funcionalidad H, a la mezcla de un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y el compuesto iniciador con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H antes o tras la primera etapa de activación,
- (β) [segunda etapa de activación] se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de epóxidos usada en las etapas (β) y (γ)) de uno o varios epóxidos a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiéndose realizar la adición de una cantidad parcial de epóxido eventualmente en presencia de CO₂ y/o gas inerte (como por ejemplo nitrógeno o argón), y pudiéndose realizar la etapa (β) también varias veces,

(γ) [etapa de polimerización] se dosifican de manera continua uno o varios epóxidos, al menos de un compuesto insaturado (epóxido y/o anhídrido cíclico) y dióxido de carbono a la mezcla que resulta de la etapa (β), pudiendo ser los epóxidos usados para la terpolimerización iguales o distintos de los epóxidos usados en la etapa (β).

Con respecto a la etapa (α):

5 La adición de los componentes individuales en la etapa (α) puede realizarse al mismo tiempo o sucesivamente en cualquier orden; preferentemente se dispone en la etapa (α) en primer lugar el catalizador DMC y se añade al mismo tiempo o a continuación el agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, el compuesto iniciador con funcionalidad H, la mezcla de un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y el compuesto iniciador con funcionalidad H o la mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H.

El objeto de una forma de realización preferente es un procedimiento, en el que en la etapa (α) [primera etapa de activación]

(α 1) se disponen en un reactor el catalizador DMC y un agente de suspensión y/o uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H,

15 (α 2) a través del reactor a una temperatura de 50 °C a 200 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 125 °C a 135 °C se conduce un gas inerte (por ejemplo nitrógeno o un gas noble, tal como argón), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo mediante separación del gas inerte o dióxido de carbono (por ejemplo con una bomba) se ajusta una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, preferentemente de 4 kPa a 20 kPa en el reactor.

20 El objeto de otra forma de realización preferente es un procedimiento, en el que en la etapa (α) [primera etapa de activación]

(α 1) se dispone un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, un compuesto iniciador con funcionalidad H, una mezcla de un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y un compuesto iniciador con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H, eventualmente bajo atmósfera de gas inerte, bajo una atmósfera de mezcla de gas de inerte-dióxido de carbono o bajo una atmósfera de dióxido de carbono puro, de manera especialmente preferente bajo atmósfera de gas inerte y

25 (α 2) en la mezcla resultante de catalizador DMC y el agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, el compuesto iniciador con funcionalidad H, la mezcla de un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y el compuesto iniciador con funcionalidad H o la mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H a una temperatura de 50 °C a 200 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 125 °C a 135 °C se introduce un gas inerte, una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono, de manera especialmente preferente gas inerte y al mismo tiempo mediante separación del gas inerte o dióxido de carbono (por ejemplo con una bomba) se ajusta una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, preferentemente de 4 kPa a 20 kPa en el reactor,

en el que puede añadirse al catalizador de cianuro de metal doble al agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, al compuesto iniciador con funcionalidad H, a la mezcla de un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y el compuesto iniciador con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H en la etapa (α 1) o inmediatamente a continuación en la etapa (α 2).

40 El catalizador DMC puede añadirse en forma sólida o suspendido en un agente de suspensión y/o un compuesto iniciador con funcionalidad H. Si el catalizador DMC se añade como suspensión, se añade éste preferentemente en la etapa (α 1) al agente de suspensión y/o al uno o a los varios compuestos iniciadores con funcionalidad H.

Con respecto a la etapa (β):

La etapa (β) de la segunda etapa de activación puede realizarse en presencia de CO₂ y/o gas inerte. Preferentemente se realiza la etapa (β) bajo una atmósfera de una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo nitrógeno-dióxido de carbono o argón-dióxido de carbono) o una atmósfera de dióxido de carbono, de manera especialmente preferente bajo atmósfera de dióxido de carbono. El ajuste de una atmósfera de gas inerte-dióxido de carbono o de una atmósfera de dióxido de carbono y la dosificación de uno o varios epóxidos pueden realizarse en principio de distinta manera. La presión previa se ajusta preferentemente mediante introducción de dióxido de carbono, ascendiendo la presión (absoluta) a de 1 kPa a 10000 kPa, preferentemente a de 10 kPa a 5000 kPa y de manera especialmente preferente a de 50 kPa a 5000 kPa. El inicio de la dosificación del epóxido puede realizarse con una presión previa seleccionada previamente de manera discrecional. Como presión total (absoluta) de la atmósfera se ajusta en la etapa (β) preferentemente en un intervalo de 1 kPa a 10000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 5000 kPa y más preferentemente de 50 kPa a 5000 kPa. Eventualmente se regula posteriormente, durante o tras la dosificación del epóxido, la presión mediante introducción de dióxido de carbono adicional, ascendiendo la presión (absoluta) a de 1 kPa a 10000 kPa, preferentemente a de 10 kPa a 5000 kPa y preferentemente a de 50 kPa

a 5000 kPa.

5 En una forma de realización preferente, la cantidad de uno o varios epóxidos usada en la activación en la etapa (β) asciende a del 0,1 % al 25,0 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 20,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,0 % al 16,0 % en peso, con respecto a la cantidad de agente de suspensión y/o compuesto iniciador con funcionalidad H usada en la etapa (α). El epóxido puede añadirse en una etapa o gradualmente en varias cantidades parciales.

10 En una forma de realización especialmente preferente de la invención se añade durante la activación en la etapa (β) [segunda etapa de activación] una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de epóxidos usada en las etapas (β) y (γ)) de uno o varios epóxidos a la mezcla que resulta de la etapa (α), pudiéndose realizar la adición de una cantidad parcial de epóxido eventualmente en presencia de CO₂ y/o gas inerte. La etapa (β) puede realizarse también varias veces. El catalizador DMC se usa preferentemente en una cantidad, de modo que el contenido de catalizador DMC en el polietercarbonatopoliol que contiene dobles enlaces resultante ascienda a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente de 20 a 5000 ppm y lo más preferentemente de 50 a 500 ppm.

15 En la segunda etapa de activación puede añadirse el epóxido por ejemplo en una porción o en el intervalo de 1 a 15 minutos, preferentemente de 5 a 10 minutos. La duración de la segunda etapa de activación asciende preferentemente a de 15 a 240 minutos, de manera especialmente preferente de 20 a 60 minutos.

Con respecto a la etapa (γ):

20 La dosificación del o de los epóxidos, de los compuestos insaturados, a continuación designados también como monómeros, y del dióxido de carbono puede realizarse de manera simultánea, de manera alterna o secuencial, pudiéndose añadir la cantidad total de dióxido de carbono de una vez o dosificada a lo largo del tiempo de reacción. Es posible aumentar o reducir o dejar igual la presión de CO₂ paulatina o gradualmente durante la adición de los monómeros. Preferentemente se mantiene constante la presión total durante la reacción mediante una dosificación posterior de dióxido de carbono. La dosificación de los monómeros puede realizarse de manera simultánea, de manera alterna o secuencial con respecto a la dosificación del dióxido de carbono. Es posible dosificar los monómeros con una velocidad de dosificación constante o aumentar o reducir la velocidad de dosificación de manera continua o gradual o añadir los monómeros en porciones. Preferentemente se añaden los monómeros con velocidad de dosificación constante a la mezcla de reacción. Si se usan varios epóxidos para la síntesis de los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces, entonces pueden dosificarse los epóxidos de manera individual o como mezcla. La dosificación de los epóxidos puede realizarse de manera simultánea, de manera alterna o secuencial a través de dosificaciones en cada caso separadas (adiciones) o a través de una o varias dosificaciones, pudiéndose dosificar los epóxidos de manera individual o como mezcla. Por medio del tipo y/u orden de la dosificación de los monómeros y/o del dióxido de carbono es posible sintetizar polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces estadísticos, alternos, a modo de bloque o a modo de gradiente.

35 Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono necesario en el polietercarbonatopoliol que contiene dobles enlaces, dado que de manera condicionada por la inercia reactiva de dióxido de carbono es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede determinarse por medio de la presión total. Como presión total (absoluta) ha resultado ventajoso el intervalo de 1 kPa a 12000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 11000 kPa, de manera especialmente preferente de 100 kPa a 10000 kPa para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces. Es posible alimentar el dióxido de carbono de manera continua o discontinua al recipiente de reacción. Esto depende de cómo de rápido se consuman los monómeros y el CO₂ y si el producto debe contener eventualmente bloques de poliéter libres de CO₂ o bloques con contenido en CO₂ distinto. La concentración del dióxido de carbono puede variar igualmente en la adición de los monómeros. Dependiendo de las condiciones de reacción seleccionadas es posible introducir el CO₂ en el estado gaseoso, líquido o súper-crítico en el reactor. El CO₂ puede añadirse también como sólido en el reactor y entonces en las condiciones de reacción seleccionadas puede transformarse al estado gaseoso, disuelto, líquido y/o súper-crítico.

En la etapa (γ) puede introducirse el dióxido de carbono por ejemplo en la mezcla mediante

- 50 (i) gasificación de la mezcla de reacción en el reactor desde abajo,
 (ii) uso de un agitador de eje hueco,
 (iii) una combinación de las dosificaciones de acuerdo con (i) y (ii), y/o
 (iv) gasificación a través de la superficie del líquido mediante uso de elementos de agitación expuestos de varias etapas.

55 La etapa (γ) se realiza por ejemplo a temperaturas de 60 °C a 150 °C, preferentemente de 80 °C a 120 °C, de manera muy especialmente preferente de 90 °C a 110 °C. Si se ajustan temperaturas por debajo de 60 °C, queda paralizada la reacción. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta fuertemente la cantidad de productos secundarios indeseados.

- 5 La gasificación de la mezcla de reacción en el reactor de acuerdo con (i) se realiza preferentemente mediante un anillo de gasificación, una tobera de gasificación o mediante un tubo de introducción de gas. En el caso del anillo de gasificación se trata preferentemente de una disposición en forma de anillo o de dos o varias disposiciones en forma de anillo de las toberas de gasificación, que preferentemente están dispuestas en la base del reactor y/o en la pared lateral del reactor.
- 10 El agitador de eje hueco de acuerdo con (ii) es preferentemente un agitador en el que el gas se introduce a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. Mediante la rotación del agitador en la mezcla de reacción (es decir, durante el mezclado), se genera en el extremo ligado al eje hueco de la paleta agitadora un vacío parcial que aspira la fase gaseosa (que contiene CO₂ y eventualmente monómeros que no se han consumido) del espacio de gas que se encuentra sobre la mezcla de reacción y se conduce a través del eje hueco del agitador a la mezcla de reacción.
- 15 La gasificación de la mezcla de reacción de acuerdo con (i), (ii), (iii) o (iv) puede realizarse respectivamente con dióxido de carbono recién dosificado y/o combinarse con una aspiración del gas del espacio de gas sobre la mezcla de reacción y a continuación recompresión del gas. Por ejemplo, se introduce el gas aspirado del espacio de gas sobre la mezcla de reacción y comprimido, eventualmente mezclado con dióxido de carbono reciente y/o monómeros, de nuevo en la mezcla de reacción de acuerdo con (i), (ii), (iii) y/o (iv).
- 20 Preferentemente, se compensa con dióxido de carbono recién dosificado la caída de presión que se genera por la incorporación del dióxido de carbono, de los monómeros en la terpolimerización en el producto de reacción.
- 25 La introducción de los monómeros puede realizarse separada o conjuntamente con el CO₂ tanto a través de la superficie del líquido como directamente en la fase líquida. Preferentemente, se realiza la introducción de los monómeros directamente en la fase líquida, ya que esto tiene la ventaja de que se realiza un rápido mezclado de los monómeros introducidos con la fase líquida y se evitan así picos de concentración locales de los monómeros. La introducción en la fase líquida puede realizarse a través de uno o varios tubos de introducción, una o varias toberas o una o varias disposiciones en forma de anillo de puntos de dosificación múltiples, que están dispuestos preferentemente en la base del reactor y/o en la pared lateral del reactor.
- 30 Las tres etapas (α), (β) y (γ) pueden realizarse en el mismo reactor o en cada caso por separado en distintos reactores. Los tipos de reactores especialmente preferentes son recipiente agitador, reactor tubular y columna de burbujas con circulación en bucles. Si se realizan las etapas de reacción (α), (β) y (γ) en distintos reactores, puede usarse para cada etapa un tipo de reactor distinto.
- 35 Los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces pueden prepararse en un recipiente agitador, enfriándose el recipiente agitador, dependiendo de la forma de realización y el modo de funcionamiento, a través de superficies de refrigeración que se encuentran en la camisa del reactor, internas y/o que se encuentran en una circulación por bombeo. Tanto en la aplicación semicontinua, en la que el producto se retira solo después del final de la reacción, como en la aplicación continua, en la que el producto se retira continuamente, hay que prestar especial
- 40 atención a la velocidad de dosificación de los monómeros. Ésta puede ajustarse de modo que, a pesar del efecto inhibitor del dióxido de carbono, los monómeros reaccionen con suficiente rapidez. La concentración de monómeros libres en la mezcla de reacción durante la segunda etapa de activación (etapa β) asciende preferentemente a > 0 a 100 % en peso, de manera especialmente preferente a > 0 a 50 % en peso, lo más preferentemente a > 0 a 20 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción). La concentración de monómeros libres en la mezcla de durante la reacción (etapa γ) asciende preferentemente a > 0 a 40 % en peso, de manera especialmente preferente a > 0 a 25 % en peso, lo más preferentemente a > 0 a 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).
- 45 Otra forma de realización posible para la copolimerización (etapa γ) está caracterizada por que se dosifican continuamente en el reactor también uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H durante la reacción.
- 50 En la realización del procedimiento en el funcionamiento semicontinuo, la cantidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican continuamente al reactor durante la reacción asciende preferentemente al menos a un 20 % en mol de equivalentes, de manera especialmente preferente a del 70 % al 95 % en mol de equivalentes (en cada caso con respecto a la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H). En una realización continua del procedimiento, la cantidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican continuamente al reactor durante la reacción asciende preferentemente a al menos un 80 % en mol de equivalentes, de manera especialmente preferente a del 95 % al 99,99 % en mol de equivalentes (en cada caso con respecto a la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H).
- 55 En una forma de realización preferente, se hace reaccionar la mezcla de catalizador activado-iniciador de acuerdo con las etapas (α) y (β) en el mismo reactor posteriormente con los monómeros y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferente se hace reaccionar la mezcla de catalizador activado-iniciador de acuerdo con las etapas (α) y (β) en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un recipiente agitador, reactor tubular o columna de burbujas con circulación en bucles) posteriormente con los monómeros y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferente se hace reaccionar la mezcla de catalizador preparado-iniciador de acuerdo con la etapa (α) en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un recipiente agitador, reactor tubular o columna de burbujas con circulación en

bucles) con los monómeros y dióxido de carbono de acuerdo con las etapas (β) y (γ).

En la conducción de reacción en un reactor tubular, se bombean continuamente a través de un tubo la mezcla de catalizador preparado-iniciador de acuerdo con la etapa (α) o la mezcla de catalizador activado-iniciador de acuerdo con las etapas (α) y (β) y eventualmente iniciador adicional, así como los monómeros y dióxido de carbono. Con el uso de una mezcla de catalizador preparado-iniciador de acuerdo con la etapa (α), se realiza la segunda etapa de activación de acuerdo con la etapa (β) en la primera parte del reactor tubular y la terpolimerización de acuerdo con la etapa (γ) en la segunda parte del reactor tubular. Las proporciones molares de los componentes de reacción varían según el polímero deseado.

En una variante de procedimiento se dosifica dióxido de carbono en su forma líquida o supercrítica para posibilitar una miscibilidad óptima de los componentes. El dióxido de carbono puede incorporarse al reactor a la entrada del reactor y/o a través de puntos de dosificación que están dispuestos a lo largo del reactor. Una cantidad parcial de los monómeros puede incorporarse a la entrada del reactor. La cantidad restante de los monómeros se incorpora al reactor preferentemente a través de varios puntos de dosificación que están dispuestos a lo largo del reactor.

Ventajosamente, se integran elementos de mezclado para un mejor mezclado de los componentes de reacción, tal como se comercializan por ejemplo por la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos mezcladores-de intercambio de calor que mejoran al mismo tiempo el mezclado y la disipación de calor. Preferentemente se mezcla mediante los elementos de mezclado el CO_2 y los monómeros dosificados con la mezcla de reacción. En una forma de realización alternativa, se mezclan entre sí distintos elementos de volumen de la mezcla de reacción.

Las columnas de burbujas con circulación en bucles pueden usarse igualmente para la preparación de polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces. Entre éstas se encuentran en general reactores con realimentación interna y/o externa de material (eventualmente con superficies de intercambio de calor dispuestas en la circulación), tal como por ejemplo una columna de burbujas con circulación en bucles con chorro, reactor "jet-loop" o reactor de bucle de tipo Venturi, que pueden funcionar también continuamente, o un reactor tubular configurado en forma de bucle con dispositivos adecuados para la recirculación de la mezcla de reacción o un bucle de varios reactores tubulares conectados consecutivamente o varios recipientes agitadores conectados consecutivamente.

Para realizar una conversión completa, se conecta frecuentemente después del aparato de reacción, en el que se realiza la etapa (γ), otro recipiente o un tubo ("tubo de residencia"), en el que reaccionan las concentraciones restantes de monómeros libres presentes después de la reacción. Preferentemente, la presión en este reactor conectado posteriormente es la misma presión que en el aparato de reacción, en el que se realiza la etapa de reacción (γ). La presión en el reactor conectado posteriormente puede seleccionarse sin embargo también más alta o más baja. En otra forma de realización preferente, se descarga el dióxido de carbono después de la etapa de reacción (γ) total o parcialmente y el reactor conectado posteriormente funciona a presión normal o a una pequeña sobrepresión. La temperatura en el reactor conectado posteriormente se encuentra preferentemente a de 10 °C a 150 °C, y preferentemente a de 20 °C a 100 °C. La mezcla de reacción contiene al final del tiempo de reacción posterior o a la salida del reactor conectado posteriormente preferentemente menos de un 0,05 % en peso de monómeros. El tiempo de reacción posterior o el tiempo de residencia en el reactor conectado posteriormente asciende preferentemente a de 10 min a 24 h, de manera especialmente preferente a de 10 min a 3 h.

Los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces obtenidos de acuerdo con la invención tienen preferentemente una funcionalidad OH (es decir, número promedio de grupos OH por molécula) de al menos 0,8, preferentemente de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 6 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. En una forma de realización alternativa se saturan los grupos OH antes de la reticulación de los polietercarbonatopoliolos para dar polietercarbonatos reticulados con reactivos adecuados, de modo que el polietercarbonatopoliol saturado producido presenta una funcionalidad OH inferior a 0,8, preferentemente inferior a 0,5 y de manera especialmente preferente inferior a 0,1. Esto conduce en aplicaciones especiales a una baja polaridad de los polietercarbonatos reticulados obtenidos tras la reticulación, de manera que por ejemplo se reduzca la absorción de agua de los materiales. Los reactivos adecuados para la saturación de las funcionalidades OH son por ejemplo agentes de metilación.

El peso molecular de los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces obtenidos asciende preferentemente a al menos 400, de manera especialmente preferente a de 400 a 1000000 g/mol y lo más preferentemente a de 500 a 60000 g/mol. En una forma de realización alternativa se eleva el peso molecular del polietercarbonatopoliol antes de la reticulación mediante alargamiento con reactivos adecuados. Así es posible por ejemplo preparar un polietercarbonatopoliol bifuncional con un peso molecular promedio de ≥ 1.000 a ≤ 20.000 y alargar éste a continuación hasta obtener un peso molecular promedio de ≥ 10.000 a $\leq 5.000.000$. Preferentemente, el polietercarbonatopoliol alargado tiene un peso molecular de ≥ 100.000 a $\leq 50.000.000$ y de manera especialmente preferente de ≥ 500.000 a $\leq 5.000.000$. Los reactivos adecuados para el alargamiento de los polietercarbonatopoliolos son por ejemplo diisocianatos como hexametilendiisocianato (HDI), metilendifenildiisocianato (MDI) o toluendiisocianato (TDI).

Como compuestos iniciadores con funcionalidad H (iniciadores) adecuados pueden usarse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Los grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son por ejemplo -

OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, prefiriéndose -OH y -NH₂, prefiriéndose especialmente -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H pueden seleccionarse por ejemplo uno o varios compuestos del grupo que está constituido por alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxiésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo las denominadas Jeffamine® de Huntsman, tales como por ejemplo D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, tales como por ejemplo polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF, tales como por ejemplo PolyTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranoaminas (producto de BASF politetrahidrofuranoamina 1700), polieterioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos y ésteres de ácidos alquil(C₁-C₂₄)-grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácidos alquil(C₁-C₂₄)-grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance® (empresa BASF AG), tipos Merginol® (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), tipos Sovermol® (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos Soyol®TM (empresa USSC Co.).

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

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

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los polieterpolioles, en particular aquéllas con un peso molecular M_n en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Se prefieren polieterpolioles que están constituidos por unidades de óxido de etileno y óxido de propileno que se repiten, preferentemente con una proporción del 35 % al 100 % de unidades de óxido de propileno, de manera especialmente preferente con una proporción del 50 % al 100 % de unidades de óxido de propileno. Según esto puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros de gradientes, copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los polieterpolioles adecuados, constituidos por unidades de óxido de propileno y/o de óxido de etileno que se repiten son por ejemplo los polioles Desmophen®, Acclaim®, Arcol®, Baycoll®, Bayfill®, Bayflex®, Baygal®, PET® y Polyether® de Bayer MaterialScience AG (tales como por ejemplo Desmophen® 3600Z, Desmophen® 1900U, Acclaim® Polyol 2200, Acclaim® Polyol 4000I, Arcol® Polyol 1004, Arcol® Polyol 1010, Arcol® Polyol 1030, Arcol® Polyol 1070, Baycoll® BD 1110, Bayfill® VPPU 0789, Baygal® K55, PET® 1004, Polyether® S180). Otros homo-poli(óxidos de etileno) adecuados son por ejemplo las marcas Pluriol® E de BASF SE, los homo-poli(óxidos de propileno) adecuados son por ejemplo las marcas Pluriol® P de BASF SE, los copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y óxido de propileno son por ejemplo las marcas Pluronic® PE o Pluriol® RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los poliesterpolioles, en particular aquéllas con un peso molecular M_n en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Como poliesterpolioles se usan al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente, los poliesterpolioles están constituidos por unidades de ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácido se usan por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adípico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes alcohol se usan por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si

se usan como componente alcohol polieterpolioles dihidroxilados o polihidroxilados, entonces se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Preferentemente se usan polieterpolioles con $M_n = 150$ a 2000 g/mol para la preparación de los poliestereterpolioles.

- 5 Además, pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H policarbonatodiolos, en particular aquéllos con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol, preferentemente de 500 a 2500 , que se preparan por ejemplo mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliesterpolioles o polieterpolioles. Ejemplos para policarbonatos se encuentran por ejemplo en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo pueden usarse como policarbonatodiolos los tipos
- 10 Desmophen® C de Bayer MaterialScience AG, tales como por ejemplo Desmophen® C 1100 o Desmophen® C 2200.

En otra forma de realización de la invención pueden usarse polietercarbonatopolioles y/o poliesterestercarbonatopolioles polietercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular pueden usarse poliesterestercarbonatopolioles. Estos poliesterestercarbonatopolioles usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden prepararse previamente para ello en una etapa de reacción

15 separada.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H presentan en general una funcionalidad OH (es decir número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8 , preferentemente de 2 a 6 y de manera especialmente preferente de 2 a 4 . Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se usan o bien de manera individual o como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

- 20 Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son alcoholes con una composición según la fórmula general



en la que x es un número de 1 a 20 , preferentemente un número par de 2 a 20 . Ejemplos de alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, productos de reacción de los alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) con ϵ -caprolactona, por ejemplo productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, productos de reacción de glicerina con ϵ -caprolactona, así como productos de reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona. Además preferentemente se usan como sustancias iniciadoras con funcionalidad H agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolioles, constituidos por unidades de poli(óxido de alquileo) que se repiten.

25

30

De manera especialmente preferente, en el caso de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se trata de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que está constituido por etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, polieterpolioles di- y trifuncionales, estando constituido el polieterpoliol por una sustancia iniciadora con funcionalidad di- o tri-H y óxido de propileno o un compuesto iniciador con funcionalidad OH de 2 a 4 y un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y en particular un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 3.000 g/mol.

35

Los catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) para su uso en la homopolimerización de epóxidos se conocen en principio por el estado de la técnica (véanse por ejemplo los documentos US-A 3404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5158 922). Los catalizadores DMC, que se han descrito por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy alta y permiten la preparación de polietercarbonatos con concentraciones de catalizador muy bajas. Un ejemplo típico son los catalizadores DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que contienen además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato(III) de cinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo *terc*-butanol) aún un poliéter con un peso molecular promediado en número mayor de 500 g/mol.

40

45

Los catalizadores DMC que pueden usarse de acuerdo con la invención se obtienen preferentemente,

- 50 (1.) haciendo reaccionar en la primera etapa una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o varios ligandos de complejo orgánicos, por ejemplo de un éter o alcohol,
- (2.) separándose en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida en (a) mediante técnicas conocidas (tal como centrifugación o filtración),
- 55 (3.) lavándose eventualmente en una tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, mediante resuspensión y nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación),
- (4.) secando a continuación el sólido obtenido, eventualmente después de pulverización, a temperaturas en

general de 20-120 °C y a presiones en general de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

y añadiéndose en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble (segunda etapa) uno o varios ligandos de complejo orgánicos, preferentemente en exceso (con respecto al compuesto de cianuro de metal doble) y eventualmente otros componentes formadores de complejo.

- 5 Los compuestos de cianuro de metal doble contenidos en los catalizadores DMC que pueden usarse de acuerdo con la invención son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua.

10 Por ejemplo se mezcla una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso con respecto a la sal de cianuro metálico) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade a la suspensión formada dimetoxietano (Glyme) o *terc*-butanol (preferentemente en exceso con respecto al hexacianocobaltato de cinc).

Las sales metálicas adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro de metal doble presentan preferentemente una composición según la fórmula general (III),



en la que

- 15 M se selecciona de los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , preferentemente es M Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,
 X son uno o varios (es decir distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
 20 n es 1, cuando es X = sulfato, carbonato u oxalato y
 n es 2, cuando es X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato

o las sales metálicas adecuadas presentan preferentemente una composición según la fórmula general (IV),



en la que

- 25 M se selecciona de los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} y Cr^{3+} ,
 X comprende uno o varios (es decir distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
 r es 2, cuando es X = sulfato, carbonato u oxalato y
 30 r es 1, cuando es X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

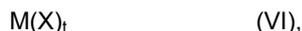
o las sales metálicas adecuadas presentan preferentemente una composición según la fórmula general (V),



en la que

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

- 40 o las sales metálicas adecuadas presentan preferentemente una composición según la fórmula general (VI),



en la que

- 45 M se selecciona de los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+} ,
 X comprende uno o varios (es decir distintos) aniones, preferentemente aniones seleccionados del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
 t es 3, cuando es X = sulfato, carbonato u oxalato y
 t es 6, cuando es X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato.

- 50 Ejemplos de sales metálicas adecuadas son 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). Pueden usarse también mezclas de distintas sales metálicas.

Las sales de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro de metal doble presentan preferentemente una composición según la fórmula general (VII)



en la que

M' se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que está constituido 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 es M' uno o varios cationes metálicos del grupo que está constituido por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),

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

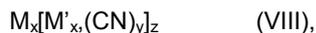
A se selecciona de uno o varios aniones del grupo que está constituido por haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, azida, oxalato o nitrato y

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

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

20

Los compuestos de cianuro de metal doble preferentes, que están contenidos en los catalizadores DMC que pueden usarse de acuerdo con la invención, son compuestos con composiciones según la fórmula general (VIII)



en la que M se define como en la fórmula (III) a (VI) y

25 M' se define como en la fórmula (VII) y

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

Preferentemente es

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

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

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

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

35

Los ligandos de complejo orgánicos que pueden añadirse en la preparación de los catalizadores DMC se han divulgado por ejemplo en los documentos US-A 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 como ligandos de complejo orgánicos se usan compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de metal doble. Los ligandos de complejo orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Los ligandos de complejo orgánicos especialmente preferentes son éteres alifáticos (tal como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como también grupos hidroxilo alifáticos (tales como por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-mono-metiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol). Los ligandos de complejo orgánicos más preferentes se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo que está constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.

40

45

50 Opcionalmente se usan en la preparación de los catalizadores DMC que pueden usarse de acuerdo con la invención uno o varios componentes formadores de complejo de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicolsorbitano, polialquilenglicolglidiléter, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniletiléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico,

55

hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de los glicidiléteres, glicósidos, ésteres de ácidos carboxílicos de alcoholes polihidroxilados, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o compuestos tensioactivos iónicos o compuestos de superficie límite activa iónicos.

5 Preferentemente se usan en la preparación de los catalizadores DMC que pueden usarse de acuerdo con la invención en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc) en exceso estequiométrico (al menos un 50 % en mol) con respecto a la sal de cianuro metálico. Esto corresponde a al menos una proporción molar de sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00. La sal de cianuro metálico (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) se hace reaccionar en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo *tert*-butanol), formándose una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y el ligando de complejo orgánico.

10 El ligando de complejo orgánico puede estar presente a este respecto en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o éste se añade directamente a la suspensión obtenida tras la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble. Ha resultado ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico y el ligando de complejo orgánico con fuerte agitación. Opcionalmente se trata la suspensión formada en la primera etapa a continuación con un componente formador de complejo adicional. El componente formador de complejo se usa a este respecto preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejo orgánico. Un procedimiento preferente para la realización de la primera etapa (es decir la preparación de la suspensión) se realiza usando una boquilla mezcladora, de manera especialmente preferente usando un dispositivo dispersante de chorro tal como se ha descrito por ejemplo en el documento WO-A 01/39883.

15 En la segunda etapa puede realizarse el aislamiento del sólido (es decir el precursor del catalizador) de la suspensión mediante técnicas conocidas, tales como centrifugación o filtración.

20 En una variante de realización preferente se lava el sólido aislado a continuación en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando de complejo orgánico (por ejemplo mediante resuspensión y nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación). De esta manera pueden separarse por ejemplo los productos secundarios solubles en agua, tal como cloruro de potasio, del catalizador que puede usarse de acuerdo con la invención. Preferentemente se encuentra la cantidad del ligando de complejo orgánico en la solución de lavado acuosa entre el 40 % y el 80 % en peso, con respecto a la solución total.

25 Opcionalmente se añade en la tercera etapa a la solución de lavado acuosa otros componentes formadores de complejo, preferentemente en el intervalo entre el 0,5 % y el 5 % en peso, con respecto a la solución total.

30 Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, se lava en una primera etapa de lavado (3.-1) con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo mediante resuspensión y nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación), para de este modo retirar, por ejemplo, los productos secundarios solubles en agua, tal como cloruro de potasio, del catalizador que puede usarse de acuerdo con la invención. De manera especialmente preferente, la cantidad del alcohol insaturado en la solución de lavado acuosa se encuentra entre el 40 % y el 80 % en peso, con respecto a la solución total de la primera etapa de lavado. En las otras etapas de lavado (3.-2) o bien se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferentemente una a tres veces, o preferentemente se usa como solución de lavado una solución no acuosa, tal como por ejemplo una mezcla o solución de alcohol insaturado y otro componente formador de complejo (preferentemente en el intervalo entre el 0,5 % y el 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de solución de lavado de la etapa (3.-2)), y se lava el sólido con ello una o varias veces, preferentemente de una a tres veces.

35 El sólido aislado y eventualmente lavado puede secarse a continuación, eventualmente tras pulverización, a temperaturas de en general 20 - 100 °C y a presiones de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa).

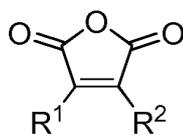
40 Un procedimiento preferente para el aislamiento de los catalizadores DMC que pueden usarse de acuerdo con la invención de la suspensión mediante filtración, lavado de la torta de filtración y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

45 Los comonomeros insaturados pueden estar distribuidos estadísticamente o a modo de bloque en los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces. También pueden usarse polímeros de gradiente.

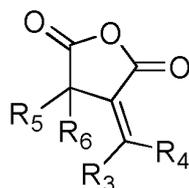
50 En otra configuración del procedimiento pueden seleccionarse los anhídridos cíclicos, insaturados dosificados en la etapa (γ) del grupo que comprende anhídrido 4-ciclohexeno-1,2-dioico, anhídrido 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dioico, anhídrido 5,6-norborneno-2,3-dioico, anhídrido alil-5,6-norborneno-2,3-dioico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido hexadecenil-succínico o anhídrido octadecenilsuccínico. Este grupo de anhídridos cíclicos insaturados lleva dobles enlaces insaturados, ricos en electrones, que pueden contribuir a una reacción en el contexto de la reacción de reticulación activada por iniciadores con mercaptanos. De esta manera, mediante la reacción de reticulación con mercaptanos polifuncionales pueden proporcionarse en el intervalo de tiempo breve películas y cuerpos moldeados homogéneos.

55

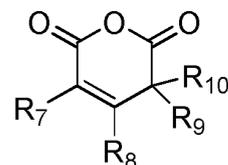
Además, los anhídridos cíclicos insaturados dosificados en la etapa (γ) pueden corresponder a las siguientes fórmulas (IX), (X) y (XI):



(IX)



(X)



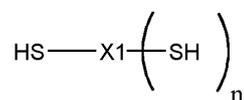
(XI)

5 en las que R¹ - R¹⁰ independientemente entre sí representan hidrógeno, halógeno, restos alquilo C1-C22 o arilo C6-C14. En otra configuración puede representar R¹ - R² solo hidrógeno y puede representar R³ - R¹⁰ hidrógeno, restos alquilo C1-C22 o arilo C6-C14. Los compuestos preferentes de fórmula (IX), (X), (XI) son anhídrido maleico, anhídridos maleicos sustituidos con halógeno o alquilo y anhídrido itacónico. De manera especialmente preferente pueden usarse anhídrido maleico y anhídrido itacónico. Este grupo de anhídridos cíclicos insaturados lleva dobles enlaces insaturados, pobres en electrones, que son menos favorables. Éstos pueden hacerse reaccionar sin embargo solos o junto con dobles enlaces insaturados ricos en electrones con mercaptanos.

10 En otra característica del procedimiento pueden seleccionarse los epóxidos dosificados en la etapa (γ) con doble enlace del grupo que comprende alilglicidiléter, óxido de vinilciclohexeno, monoepóxido de ciclooctadieno, monoepóxido de ciclododecatrieno, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno y/o óxido de limoneno. Este grupo de epóxidos tiene en común que llevan dobles enlaces ricos en electrones, que conduce a polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces ricos en electrones. Esto se debe a los sustituyentes +M o +I adyacentes o en posición alilo con respecto al doble enlace de los epóxidos usados. El aumento de la densidad de electrones en los dobles enlaces del polímero puede contribuir a una reacción más rápida en el contexto de la reacción de reticulación activada con iniciador con mercaptanos. De esta manera pueden proporcionarse mediante la reacción de reticulación con mercaptanos polifuncionales en el intervalo de tiempo breve películas y cuerpos moldeados homogéneos.

15 En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, el polietercarbonatopoliol que contiene dobles enlaces puede presentar una proporción de comonómeros insaturados superior o igual al 0,1 % en mol e inferior o igual al 50 % en mol. Dentro de la funcionalización adicional de los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces usados de acuerdo con la invención ha resultado especialmente ventajosa la facilitación de un número definido de posibilidades de funcionalización, que se encuentra en el intervalo indicado anteriormente. Esto significa que en el polietercarbonatopoliol usado de acuerdo con la invención aproximadamente de cada 2 a cada 1000 unidades de monómero dentro de la cadena de polímero lleva un grupo insaturado y como consecuencia de esto en el curso de una reacción con mercaptanos puede reaccionar. Mediante esto pueden obtenerse polietercarbonatos reticulados con mercapto, especialmente estables. La proporción de comonómeros insaturados en los polietercarbonatopoliolos que van a reticularse puede ascender además preferentemente a más del o igual al 0,5 % en mol y a menos del o igual al 15 % en mol, en particular a más del o igual al 1,0 % en mol y a menos del o igual al 10 % en mol.

20 En una configuración del procedimiento puede corresponder el mercaptano polifuncional a la siguiente fórmula (XII):



(XII),

35 en la que X1 es un resto aralifático, alifático o cicloalifático C2-C30 divalente o de valencia superior, que contiene heteroátomos o que no contiene heteroátomos y n es un número entero ≥ 1 .

40 En otra configuración del procedimiento pueden seleccionarse los mercaptanos polifuncionales del grupo de los di-, tri- o tetraésteres del trimetilolpropano, trimetiletano, glicerina y pentaeritritol con ácido 3-mercaptopropiónico y/o ácido 2-mercaptoacético. Justamente el grupo mencionado anteriormente de mercaptanos polifuncionales ha resultado especialmente adecuado en cuanto a la velocidad de reacción en la reacción con los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces que pueden usarse de acuerdo con la invención. La reacción se realiza ya a bajas temperaturas cuantitativamente y se obtienen de esta manera productos homogéneos con propiedades mecánicas preferentes.

45 En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser el mercaptano polifuncional tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol. El tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol puede conducir en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención a polietercarbonatos reticulados con mercapto especialmente duraderos y estables. La alta estabilidad se basa con toda probabilidad en los hechos estéricos del mercaptano polifuncional. Además, puede resultar también una posición HOMO/LUMO especialmente favorable del reticulador

con respecto a los dobles enlaces en el polietercarbonatopoliol, que puede contribuir a una reacción rápida y completa.

En otra forma de realización del procedimiento puede seleccionarse el compuesto iniciador del grupo de los fotoiniciadores, peróxidos activados con metal y/o iniciadores redox. Para el aumento de la velocidad de reacción de la reacción entre los mercaptanos polifuncionales y los dobles enlaces del polietercarbonatopoliol pueden añadirse a la mezcla de reacción uno o varios compuestos iniciadores. La adición radicalaria puede acelerarse a este respecto con

- iniciadores que se describen en T. Myers, N. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (5ª edición) (2005), 14 274-311 o en J. C. Bevington, Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia 10-1, (1987) 89,
- fotoiniciadores que se describen en J.P. Fouassier, X. Allonas, J. Lalevee; C. Dietlin, Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials (2010) 351-419,
- peróxidos activados con metal que se describen en C. Sma, Angewandte Makromolekulare Chemie 9 (1969) 165-181 o con
- iniciadores redox que se describen en G. S. Misra,; U. D. N. Bajpai Progress in Polymer Science 8 (1-2) (1982) 61-131.

Se prefiere el uso de fotoiniciadores. Los fotoiniciadores en el sentido de la invención son por ejemplo óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, óxido de difenilmesitoilfosfina, canferquinona, isopropiltioxantona, cetona de Michler, benzofenona, benzoilmetiléter, dimetoxifenilacetofenona o 2,2-dimetil-2-hidroxiacetofenona.

Los iniciadores de radicales pueden usarse en cantidades superiores o iguales al 0,01 % en peso e inferiores o iguales al 2 % en peso, con respecto al polietercarbonatopoliol. Los iniciadores redox son a este respecto una mezcla de una sustancia oxidante y de una sustancia reductora. Los fotoiniciadores del tipo II necesitan la adición de un donante de hidrógeno, tal como de una amina o de un compuesto mercapto, pudiendo cumplir también los mercaptanos polifuncionales esta función.

En una configuración adicional del procedimiento puede ser el compuesto iniciador óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoi-difenilfosfina, canferquinona, 4-isopropil-9-tioxantenona, 2-benzoi-3-metil-3-etiloxaziridina, óxido de bis(2,6-diclorobenzoi)-4-n-propilfenilfosfina y/o bis(η^5 -2,4-ciclopentadien-1-il)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)-feniltitanio. Para la reticulación simultánea y controlada de polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces con mercaptanos polifuncionales ha resultado especialmente adecuado bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina. Este iniciador puede activarse con las condiciones de reacción seleccionadas de manera sencilla y reproducible y proporciona tras el final de la reacción productos de desecho que influyen solo de manera insignificante las propiedades mecánicas de los polietercarbonatos reticulados con mercapto.

Dentro de una característica preferente del procedimiento puede ascender la proporción de dobles enlaces con respecto a grupos mercapto a más de o igual a 1:1 y a menos de o igual a 10:1. Esta proporción de los dobles enlaces en el polietercarbonatopoliol con respecto a grupos mercapto en los mercaptanos polifuncionales ha resultado ventajosa para la obtención de cuerpos moldeados o capas tridimensionales a ser posible estables y duraderos. No son ventajosas proporciones más bajas dado que una funcionalidad residual puede quedar mediante mercaptanos polifuncionales que no han reaccionado en el polietercarbonato reticulado con mercapto. Esto puede repercutir en la estabilidad en almacenamiento de los productos. Por el contrario pueden ser desventajosas proporciones más altas, dado que éstas pueden conducir solo a una estabilización no suficiente mediante la baja proporción de reticulador.

En otra forma de realización del procedimiento puede ascender la proporción molar de los dobles enlaces en el polietercarbonatopoliol con respecto a los grupos mercapto usados a más de o igual a 1:1 y a menos de o igual a 2:1. Esta proporción molar de dobles enlaces reactivos en la estructura de polímero con respecto a grupos mercapto que van a reticularse ha resultado especialmente favorable en relación a una reticulación suficientemente rápida y una densidad de reticulación suficientemente alta del polietercarbonato reticulado con mercapto. Una proporción más pequeña puede conducir a una reacción solo incompleta y a una resistencia solo demasiado baja de los productos finales reticulados. Una proporción más alta puede influir de manera desfavorable eventualmente en la elasticidad de los productos.

Además, es de acuerdo con la invención un polietercarbonato reticulado con mercapto que puede obtenerse mediante la reacción de polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces y mercaptanos polifuncionales según el procedimiento de acuerdo con la invención. Los polietercarbonatos reticulados con mercapto que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse de manera relativamente sencilla y muestran propiedades mecánicas reproducibles y una estabilidad excelente. Esto puede atribuirse a una viscosidad ventajosa de los productos de partida usados y una reacción de reticulación completa y controlable entre los mercaptanos polifuncionales y los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces.

En otra configuración puede obtenerse el polietercarbonato reticulado con mercapto de manera que la reacción se inicie mediante radiación UV con una intensidad superior o igual a 5 W/cm² e inferior o igual a 40 W/cm². Para la reticulación uniforme de los mercaptanos polifuncionales con los polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces ha resultado especialmente ventajosa la separación inducida por UV de los compuestos iniciadores. De manera condicionada por el inicio de la reacción radicalaria con solo densidades de energía moderadas puede realizarse la reticulación de manera homogénea mediante toda la mezcla de reacción. De esta manera puede conseguirse una densidad de reticulación constante del polímero. Las densidades de energía más bajas pueden conducir a una separación solo incompleta de los compuestos iniciadores, mientras que densidades de energía más altas pueden conducir a una reacción indeseada de los dobles enlaces individuales del polietercarbonatopoliol. Convenientemente pueden usarse al inicio de la reacción de reticulación lámparas de vapor de mercurio habituales en el comercio con un espectro de longitud de onda de 180 - 580 nm. Ha resultado especialmente ventajoso usar por medio de un filtro óptico solo el intervalo de longitud de onda de 180-320 nm para el inicio de la reticulación por radicales.

Los polietercarbonatos reticulados con mercapto que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse como masa de obturación, adhesivo, laca o cuerpo moldeado duromérico. Los polietercarbonatos reticulados con mercapto de acuerdo con la invención pueden usarse como cauchos, masas de obturación, adhesivos, lacas o cuerpos moldeados duroméricos. Éstos son accesibles a partir de productos de partida líquidos de fácil procesamiento y no contienen a diferencia de poliésteres insaturados ningún monómero de bajo peso molecular, tal como estireno, viniléter o éster vinílico. Además, las mezclas que van a curarse no contienen disolventes. Las mezclas de polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces, mercaptanos polifuncionales e iniciadores pueden usarse en moldes de fundición o procesos RIM. También para tintas de impresión, litografía o estereolitografía (*rapid prototyping*) pueden usarse las mezclas de polietercarbonatopoliolos que contienen dobles enlaces, mercaptanos polifuncionales e iniciadores así como sus productos de reacción curados.

Además, es de acuerdo con la invención un cuerpo moldeado con una capa que comprende un polietercarbonato reticulado con mercapto. Los polietercarbonatos reticulados con mercapto que pueden prepararse de acuerdo con la invención pueden ser apropiados especialmente para construir capas mecánicamente estables sobre cuerpos moldeados, dado que pueden colocarse los polietercarbonatopoliolos de acuerdo con la invención de manera sencilla y reproducible sobre cuerpos moldeados y puede realizarse otra reacción de reticulación, por ejemplo con iniciadores de radicales, de manera sencilla y reproducible. Esto puede deducirse en particular de que los productos de partida usados sean líquidos a temperatura ambiente y puedan procesarse fácilmente.

Con respecto a otras ventajas y características del cuerpo moldeado descrito anteriormente se remite con el presente documento de manera explícita a las explicaciones en relación con los polietercarbonatos reticulados con mercapto de acuerdo con la invención así como al procedimiento de acuerdo con la invención para su reticulación. También deben poder aplicarse características y ventajas de acuerdo con la invención de los polietercarbonatopoliolos también para el procedimiento de acuerdo con la invención y los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención y se aplican como se ha divulgado y a la inversa. En la invención se encuentran también todas las combinaciones de al menos dos de las características divulgadas en la descripción y/o las reivindicaciones.

Ejemplos

40 Sustancias:

Sustancia iniciadora con funcionalidad H (iniciador) usada:

PET-1 poli(oxipropileno)poliol difuncional con un índice de OH de 112 mg_{KOH}/g

Epóxido usado que no lleva dobles enlaces:

PO óxido de propileno

45 Comonomero usado:

AGE alilglicidiléter, que contiene dobles enlaces ricos en electrones

Mercaptano polifuncional usado:

tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol

Iniciador de radicales usado:

50 óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina (Irgacure 819)
El catalizador DMC se preparó según el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994.

Procedimientos:

Índice de OH (índice de hidroxilo)

5 El índice de OH (índice de hidroxilo) se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240-2, usándose sin embargo N-metilpirrolidona en lugar de THF/diclorometano como disolvente. Se tituló con solución de KOH etanólica 0,5 molar y la distinción del punto final se realizó por medio de potenciometría. Como sustancia de prueba sirvió aceite de ricino certificado. La indicación de la unidad en "mg_{KOH}/g" se refiere a mg[KOH]/g[polietercarbonatopolio].

Cromatografía de permeación en gel

10 El promedio en número M_n y el promedio en peso M_w del peso molecular de los polietercarbonatopolioles producidos se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Gelpermeationschromatographie, Teil 1 - Tetrahydrofuran als Elutionsmittel" (sistema de CPG SECURITY de PSS Polymer Service, velocidad de flujo 1,0 ml/min; columnas: 2xPSS SDV linear M, 83300 mm, 5 μ m; detector RID). A este respecto se usaron muestras de poliestireno de masa molar conocida para la calibración. La polidispersidad se calculó como la proporción M_w/M_n .

Reología

15 La viscosidad de la mezcla de productos se determinó con un reómetro Physica MCR 501 de la empresa Anton Paar a 25 °C, usándose una configuración de esfera-placa con un diámetro de esfera de 25 mm con una distancia de 0,05 mm entre esfera y placa. La tasa de cizallamiento se elevó en un intervalo de 10 min desde 0,01 hasta 1000 1/s. Cada 10 s se registró un valor. Está indicada la viscosidad como el promedio de los 60 valores de medición en total.

Espectroscopía de RMN-¹H

20 La muestra se disolvió en cloroformo deuterado y se midió en un espectrómetro de la empresa Bruker (AV400, 400 MHz).

Preparación de los polietercarbonatopolioles insaturados:

25 Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor a presión de 300 ml de la empresa Parr. El reactor a presión usado en los ejemplos tenía una altura (interior) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa de calentamiento eléctrica (510 vatios de máxima potencia de calentamiento). La contra-refrigeración consistía en un tubo de inmersión doblado en forma de U con 6 mm de diámetro externo, que sobresalía hasta 5 mm de la base en el reactor y por el que se hizo fluir agua de refrigeración de aproximadamente 10 °C. El flujo de agua se conectó y se desconectó a través de una válvula magnética. Además, el reactor estaba equipado con un tubo de entrada así como un detector de temperatura con 1,6 mm de diámetro, que sobresalía hasta 3 mm de la base en el reactor.

35 La potencia de calentamiento de la camisa de calentamiento eléctrica se encontraba durante la activación [primera etapa de activación] en promedio en aprox. el 20 % de la máxima potencia de calentamiento. Mediante la regulación fluctuó la potencia de calentamiento en un 65 % de la máxima potencia de calentamiento. La aparición de un elevado desarrollo de calor en el reactor, provocado por la rápida reacción de óxido de propileno durante la activación del catalizador [segunda etapa de activación] se observó a través de una potencia de calor reducida de la camisa de calentamiento, conexión de la contra-refrigeración y eventualmente un aumento de la temperatura en el reactor. La aparición de un desarrollo de calor en el reactor, provocado por la reacción continua de óxido de propileno y de los compuestos que contienen dobles enlaces durante la reacción [etapa de polimerización] condujo a una reducción de la potencia de la camisa de calentamiento hasta aproximadamente el 8 % de la máxima potencia de calentamiento. Mediante la regulación fluctuó la potencia de calentamiento en el 65 % de la máxima potencia de calentamiento.

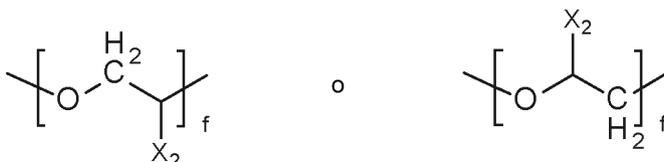
45 En el caso del agitador usado en los ejemplos se trataba de un agitador de eje hueco, en el que se introducía el gas a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. El agitador montado sobre el eje hueco presentaba cuatro brazos, tenía un diámetro de 35 mm y una altura de 14 mm. En cada extremo del brazo estaban montadas dos salidas de gas que presentaban un diámetro de 3 mm. Mediante la rotación del agitador, se generaba un vacío parcial de modo que se aspiraba el gas presente sobre la mezcla de reacción (CO₂ y eventualmente óxido de alquileno) y se introducía a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción.

50 a) en la terpolimerización de óxido de propileno, epóxidos insaturados y/o anhídridos cíclicos y CO₂ resultó, además del carbonato de propileno cíclico, el polietercarbonatopoliole que contiene dobles enlaces, que por un lado contiene unidades de policarbonato mostradas en la fórmula (XIII)



(XIII)

y que contiene por otro lado unidades de poliéter mostradas en la fórmula (XIV)



(XIV)

- 5 Según esto, X₂ representa o bien metilo o una cadena lateral, que resulta de la reacción del epóxido insaturado. Mediante la incorporación de anhídridos cíclicos en la cadena de polímero formada puede contener el polietercarbonatopoliol formado además de grupos éter y carbonato adicionalmente grupos éster.

La caracterización de la mezcla de reacción se realizó mediante espectroscopía de RMN-¹H y cromatografía de permeación en gel.

- 10 La proporción de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a polietercarbonatopoliol (selectividad; proporción g/e) así como la proporción de los monómeros que no han reaccionado (óxido de propileno R_{OP}, alilglicidiléter R_{AGE} en % en mol) se determinaron por medio de espectroscopía de RMN-¹H.

- 15 A continuación se diluyó la mezcla de reacción con diclorometano (20 ml) y se condujo la solución por un evaporador de película descendente. La solución (0,1 kg en 3 h) goteó a lo largo de la pared interna de un tubo calentado desde fuera hasta 120 °C con 70 mm de diámetro y 200 mm de longitud, distribuyéndose la mezcla de reacción por tres rodillos que giran con una velocidad de 250 r/min con 10 mm de diámetro en cada caso de manera uniforme como película delgada sobre la pared interna del evaporador de película descendente. En el interior del tubo se ajustó a través de una bomba una presión de 0,3 kPa. La mezcla de reacción purificada de partes constituyentes fácilmente volátiles (epóxidos que no han reaccionado, carbonato cíclico, disolvente) se recogió en el extremo inferior del tubo calentado en un recipiente.

- 20 La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (proporción e/f) así como la proporción molar de alilglicidiléter incorporado en el polímero se determinaron por medio de espectroscopía de RMN-¹H.

Las resonancias relevantes en el espectro de RMN-¹H (con respecto a TMS = 0 ppm), que se usaron para la integración, son tal como sigue:

Señal	Desplazamiento en ppm	Denominación	Superficie correspondiente a número de átomos de H
I1	1,10 - 1,17	grupo CH ₃ de unidades poliéter	3
I2	1,25 - 1,34	grupo CH ₃ de unidades policarbonato	3
I3	1,45 - 1,48	grupo CH ₃ de carbonato cíclico	3
I4	2,95 - 3,00	grupos CH de óxido de propileno libre, que no ha reaccionado	1
I5	5,83 - 5,94	grupo CH del doble enlace obtenido en el polímero a través de la incorporación de alilglicidiléter	1
I6	2,85 - 2,90	grupos CH del alilglicidiléter libre, que no ha reaccionado	1

Están indicadas la proporción molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato en el polietercarbonatopoliol (selectividad g/e) y la proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (e/f), así como las proporciones del óxido de propileno que no ha reaccionado (en % en mol) y anhídrido maleico (en % en mol).

5 Considerando las intensidades relativas, se calcularon los valores como sigue:

Proporción molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato en el polietercarbonatopoliol (selectividad g/e):

$$g/e = I3 / I2$$

Proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (e/f):

10
$$e/f = I2 / I1$$

La proporción de unidades de carbonato en las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol se obtiene de la copolimerización de óxido de propileno y CO₂:

$$C_{\text{carbonato}} = [(I2/3) / ((I1/3) + (I2/3))] \times 100\%$$

15 La proporción molar del óxido de propileno que no ha reaccionado (R_{OP} en % en mol) con respecto a la suma de la cantidad de óxido de propileno usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$R_{OP} = [(I4) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4))] \times 100\%$$

La proporción de unidades de carbonato en las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol se obtiene de la terpolimerización de óxido de propileno, alilglicidiléter y CO₂:

$$C'_{\text{carbonato}} = [(I2/3) / ((I1/3) + (I2/3) + (I5))] \times 100\%$$

20 La proporción de los dobles enlaces que resultan a través de la incorporación del alilglicidiléter en las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol:

$$A_{\text{doble enlace}} = [(I5) / ((I1/3) + (I2/3) + (I5))] \times 100\%$$

La proporción molar del óxido de propileno que no ha reaccionado (R'_{OP} en % en mol) con respecto a la suma de la cantidad de óxido de propileno usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

25
$$R'_{OP} = [(I4) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I5) + (I6))] \times 100\%$$

La proporción molar del alilglicidiléter que no ha reaccionado (R_{AGE} en % en mol) con respecto a la suma de la cantidad de alilglicidiléter usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$R_{AGE} = [(I6) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I5) + (I6))] \times 100\%$$

Preparación de los polietercarbonatopoliolos

30 **Ejemplo 1: terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, alilglicidiléter (4,3 % en mol) y CO₂**

[Primera etapa de activación]

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó durante 30 min a 130 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción.

35 [Segunda etapa de activación]

Tras aplicar a presión 1,5 kPa de CO₂, pudiéndose observar una ligera caída de la temperatura, y conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 2,0 g de una mezcla de monómeros (8,2 % en peso de

alilglicidiléter [que corresponde al 4,3 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 2,0 g de una mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

- 5 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 53,9 g de la mezcla de monómeros (8,2 % en peso de alilglicidiléter [que corresponde al 4,3 % en mol] disuelto en óxido de propileno) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), manteniéndose constante la presión de CO₂ hasta 1,5 kPa. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante otras 2 h a 100 °C. La reacción se detuvo mediante refrigeración del reactor con agua helada.

- 10 La mezcla resultante estaba libre de los monómeros usados óxido de propileno ($R'_{OP} = 0 \%$) y alilglicidiléter ($R_{AGE} = 0 \%$).

Selectividad	g/e	0,05
	e/f	0,23
C' carbonato en %		19,3
A _{doble enlace} en %		2,6
peso molecular en g/mol	M _n	5428
polidispersidad		1,2
índice de OH en Mg _{KOH} /g		26,0
Viscosidad en mPa·s		4.600

Ejemplo 2: terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, alilglicidiléter (8,3 % en mol) y CO₂

[Primera etapa de activación]

- 15 En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC(16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó durante 30 min a 130 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción.

[Segunda etapa de activación]

- 20 Tras aplicar a presión 1,5 kPa de CO₂, pudiéndose observar una ligera caída de la temperatura, y conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 2,0 g de una mezcla de monómeros (15,2 % en peso de alilglicidiléter [que corresponde al 8,3 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 2,0 g de una mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

- 25 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 54,0 g de la mezcla de monómeros (15,2 % en peso de alilglicidiléter [que corresponde al 8,3 % en mol] disuelto en óxido de propileno) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), manteniéndose constante la presión de CO₂ hasta 1,5 kPa. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante otras 2 h a 100 °C. La reacción se detuvo mediante refrigeración del reactor con agua helada.

La mezcla resultante estaba libre de los monómeros usados óxido de propileno ($R'_{OP} = 0 \%$) y alilglicidiléter ($R_{AGE} = 0 \%$).

Selectividad	g/e	0,06
	e/f	0,25
C' carbonato en %		20,3
A _{doble enlace} en %		6,4
peso molecular en g/mol	M _n	5446
polidispersidad		2,0
índice de OH en Mg _{KOH} /g		26,9
viscosidad en mPa·s		4.000

Ejemplo 3: terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, alilglicidiléter (16,4 % en mol) y CO₂

[Primera etapa de activación]

5 En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó durante 30 min a 130 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción.

[Segunda etapa de activación]

10 Tras aplicar a presión 1,5 kPa de CO₂, pudiéndose observar una ligera caída de la temperatura, y conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 2,0 g de una mezcla de monómeros (30,4 % en peso de alilglicidiléter [que corresponde al 16,4 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 2,0 g de una mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

15 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 54,0 g de la mezcla de monómeros (30,4 % en peso de alilglicidiléter [que corresponde al 16,4 % en mol] disuelto en óxido de propileno) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), manteniéndose constante la presión de CO₂ hasta 1,5 kPa. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante otras 2 h a 100 °C. La reacción se detuvo mediante refrigeración del reactor con agua helada.

La mezcla resultante estaba libre de los monómeros usados óxido de propileno ($R'_{OP} = 0 \%$) y alilglicidiléter ($R_{AGE} = 0 \%$).

Selectividad	g/e	0,09
	e/f	0,28
C _{carbonato} en %		22,2
A _{doble enlace} en %		13,6
peso molecular en g/mol	M _n	5432
polidispersidad		1,8
índice de OH en mg _{KOH} /g		28,6
viscosidad en mPa·s		4.800

Ejemplo 4 (comparación): copolimerización de óxido de propileno y CO₂ sin adición de alilglicidiléter

20 [Primera etapa de activación]

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó durante 30 min a 130 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción.

[Segunda etapa de activación]

25 Tras aplicar a presión 1,5 kPa de CO₂, pudiéndose observar una ligera caída de la temperatura, y conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 2,0 g de óxido de propileno se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

30 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 54,0 g óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), manteniéndose constante la presión de CO₂ hasta 1,5 kPa. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante otras 2 h a 100 °C. La reacción se detuvo mediante refrigeración del reactor con agua helada.

La mezcla resultante estaba libre de óxido de propileno ($R_{OP} = 0 \%$).

Selectividad	g/e	0,09
	e/f	0,26
C _{carbonato} en %		20,7
A _{doble enlace} en %		----

(continuación)

Selectividad	g/e	0,09
	e/f	0,26
peso molecular en g/mol	M _n	5495
polidispersidad		1,4
índice de OH en mg _{KOH} /g		26,2
viscosidad en mPa·s		7.900

Preparación de las mezclas de polietercarbonatopoliolios con mercaptano polifuncional y fotoiniciador

Ejemplo 1A: mezcla de terpolímero, rico en electrones, 2,6 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

- 5 En una botella de vidrio oscurecida con lámina de aluminio se mezclaron 3 g del polietercarbonatopoliol del ejemplo 1 con la cantidad equimolar (SH con respecto a dobles enlaces) de tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol (0,175 g) y 0,003 g de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

Ejemplo 2A: mezcla de terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

- 10 En una botella de vidrio oscurecida con lámina de aluminio se mezclaron 3 g del polietercarbonatopoliol del ejemplo 2 con la cantidad equimolar (SH con respecto a dobles enlaces) de tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol (0,35 g) y 0,003 g de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

Ejemplo 3A: mezcla de terpolímero, rico en electrones, 13,6 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

- 15 En una botella de vidrio oscurecida con lámina de aluminio se mezclaron 3 g del polietercarbonatopoliol del ejemplo 3 con la cantidad equimolar (SH con respecto a dobles enlaces) de tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol (0,7 g) y 0,003 g de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

Ejemplo 4A (comparación): copolímero, sin dobles enlaces + mercaptano polifuncional

En una botella de vidrio oscurecida con lámina de aluminio se mezclaron 3 g del polietercarbonatopoliol del ejemplo de comparación 4 y 0,003 g de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

Reticulación por radicales de polietercarbonatopoliolios con radiación UV

- 20 La reticulación con radiación UV se realizó en un reómetro Physica MCR 501 de la empresa Anton Paar equipado con un sistema de medición D-PP15 (configuración placa-placa con una distancia entre placas de 1 mm). Cada muestra (0,4 g) de la mezcla de polietercarbonatopoliol y mercaptanos polifuncionales se mezcló en la placa reométrica del reómetro y a 25 °C y una oscilación dinámica de 1 Hz se sometió a un cizallamiento al 10 %. Al mismo tiempo se expuso la muestra a una radiación UV. Como fuente de radiación se usó una lámpara de mercurio Omnicure Series 1000 de la empresa Lumen Dynamics con una potencia de 100 W. Como opción de filtro se seleccionó 320-500 nm. Durante dos minutos se midió cuatro veces por segundo el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') eran de igual magnitud (G'/G''=1).

- 30 **Ejemplo 1B:** curado de una mezcla de terpolímero, rico en electrones, 2,6 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

Se usaron 0,4 g de la mezcla del ejemplo 1A y se irradiaron con luz UV de una intensidad de radiación de 5,1 W/cm². El punto de gelificación se produjo tras 49 s.

Ejemplo 2B: curado de una mezcla de terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

- 35 Se usaron 0,4 g de la mezcla del ejemplo 2A y se irradiaron con luz UV de una intensidad de radiación de 5,1 W/cm². El punto de gelificación se produjo tras 13 s.

Ejemplo 3B: curado de una mezcla de terpolímero, rico en electrones, 13,6 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

- 40 Se usaron 0,4 g de la mezcla del ejemplo 3A y se irradiaron con luz UV de una intensidad de radiación de 5,1 W/cm². El punto de gelificación se produjo tras 6 s.

Ejemplo 4B (comparación): curado de una mezcla de copolímero sin dobles enlaces + mercaptano polifuncional

Se usaron 0,4 g de la mezcla de ejemplo de comparación 4A y se irradiaron con luz UV de una intensidad de radiación de 5,1 W/cm². No pudo observarse ningún punto de gelificación.

Tabla 1: comparación de los resultados de los ejemplos 1B a 4B

Ejemplo	Mezcla	Proporción de dobles enlaces en el polietercarbonatopoliol en % en mol	Tiempo hasta conseguir el punto de gelificación en segundos
1B	terpolímero + mercaptano polifuncional	2,6	49
2B	terpolímero + mercaptano polifuncional	6,4	13
3B	terpolímero + mercaptano polifuncional	13,6	6
4B (comp.)	copolímero + mercaptano polifuncional	---	ningún curado
comp.: comparación			

5

Una comparación de los ejemplos 1B a 3B con el ejemplo de comparación 4B muestra que los terpolímeros curan mediante radiación con luz UV, mientras que el copolímero sin incorporación de alilglicidiléter no cura. Con una proporción más alta de alilglicidiléter incorporado disminuye el tiempo hasta conseguir el punto de gelificación desde 49 s (ejemplo 1B) hasta 6 s (ejemplo 3B).

10 Curado con variación de la intensidad de radiación

Ejemplo 2B-1: curado de una mezcla de terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

Se usaron 0,4 g de la mezcla del ejemplo 2A y se irradiaron con luz UV de una intensidad de radiación de 5,1 W/cm². El punto de gelificación se produjo tras 13 s.

15 **Ejemplo 2B-2:** curado de una mezcla de terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

Se usaron 0,4 g de la mezcla del ejemplo 2A y se irradiaron con luz UV de una intensidad de radiación de 10,9 W/cm². El punto de gelificación se produjo tras 8 s.

20 **Ejemplo 2B-3:** curado de una mezcla de terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

Se usaron 0,4 g de la mezcla del ejemplo 2A y se irradiaron con luz UV de una intensidad de radiación de 16,8 W/cm². El punto de gelificación se produjo tras 5,5 s.

Ejemplo 2B-4: curado de una mezcla de terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional

25 Se usaron 0,4 g de la mezcla del ejemplo 2A y se irradiaron con luz UV de una intensidad de radiación de 22,7 W/cm. El punto de gelificación se produjo tras 3 s.

Ejemplo 2B-5 (comparación): curado de una mezcla de terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de alilglicidiléter + mercaptano polifuncional sin irradiación de luz UV

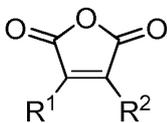
30 Se usaron 0,4 g de la mezcla del ejemplo 2A. No tuvo lugar ninguna irradiación UV. No pudo observarse ningún punto de gelificación.

Tabla 2: comparación de los resultados de los ejemplos 9 a 13

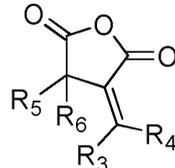
Ejemplo	Intensidad de luz UV en W/cm ²	Tiempo hasta conseguir el punto de gelificación en segundos
2B-1	5,1	13
2B-2	10,9	8
2B-3	16,8	5,5
2B-4	22,7	3
2B-5 (comp.)	0	ningún curado
comp.: comparación		

5 Una comparación de los ejemplos 2B-1 a 2B-4 muestra que el tiempo hasta conseguir el punto de gelificación disminuye con aumento de la intensidad de radiación. Sin radiación UV, la mezcla no curó en el intervalo del espacio de tiempo de medición (ejemplo de comparación 2B-5).

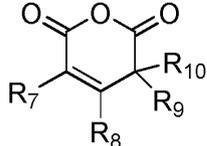
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatos reticulados con mercapto, **caracterizado porque se llevan a reacción polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces con mercaptanos polifuncionales y/o azufre bajo el efecto de compuestos iniciadores.**
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la preparación de los polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces comprende las etapas:
- (α) disponer un catalizador y:
- ($\alpha\alpha$) un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y/o
 ($\alpha\beta$) un compuesto iniciador con funcionalidad H,
- 10 (γ) dosificar dióxido de carbono y
- al menos dos epóxidos, en donde al menos uno de los dos epóxidos presenta un doble enlace
 o
 - un epóxido y un anhídrido cíclico insaturado.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, que comprende además la etapa (β) entre la etapa (α) y la etapa (γ):
- 15 (β) dosificar al menos un epóxido, en donde el o los epóxidos dosificados en la etapa (γ) pueden ser iguales o distintos del epóxido dosificado o de los epóxidos dosificados en la etapa (β).
4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, en el que el catalizador es un catalizador DMC.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que los anhídridos cíclicos insaturados dosificados en la etapa (γ) se seleccionan del grupo que comprende anhídrido 4-ciclohexeno-1,2-dioico, anhídrido 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dioico, anhídrido 5,6-norborneno-2,3-dioico, anhídrido alil-5,6-norborneno-2,3-dioico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido hexadecenilsuccínico y/o anhídrido octadecenilsuccínico.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, en el que los anhídridos cíclicos insaturados dosificados en la etapa (γ) corresponden a las siguientes fórmulas (IX), (X) y (XI):
- 

(IX)



(X)



(XI)
- 25 en las que R¹ - R¹⁰ independientemente entre sí representan hidrógeno, halógeno, restos alquilo C1-C22 o arilo C6-C14. En otra configuración, R¹ - R² solo pueden representar hidrógeno y R³ - R¹⁰ pueden representar hidrógeno, restos alquilo C1-C22 o arilo C6-C14.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que los epóxidos dosificados en la etapa (γ) con doble enlace se seleccionan del grupo que comprende alilglicidiléter, óxido de vinilciclohexeno, monoepóxido de ciclooctadieno, monoepóxido de ciclooctadieno, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno y/u óxido de limoneno.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polietercarbonatopoliole que contiene dobles enlaces presenta una proporción de comonómeros insaturados superior o igual al 0,1 % en moles e inferior o igual al 50 % en moles.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que los mercaptanos polifuncionales se seleccionan del grupo de los di-, tri- o tetraésteres del trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina y pentaeritritol con ácido 3-mercaptopropiónico y/o ácido 2-mercaptoacético.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto iniciador se selecciona del grupo de los fotoiniciadores, peróxidos, compuestos azoicos, peróxidos activados con metal y/o iniciadores redox.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de dobles enlaces con respecto a grupos mercapto asciende a más de o igual a 1:1 y a menos de o igual a 10:1.

12. Polieterecarbonato reticulado con mercapto que puede obtenerse mediante la reacción de polieterecarbonatopoliolios que contienen dobles enlaces y mercaptanos polifuncionales según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1-11.
- 5 13. Polieterecarbonato reticulado con mercapto según la reivindicación 12, en el que la reacción se inicia mediante radiación UV con una intensidad superior o igual a 5 W/cm^2 e inferior o igual a 40 W/cm^2 .
14. Uso de polieterecarbonatos reticulados con mercapto que pueden obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1-11 como masa de obturación, adhesivo, barniz o cuerpo moldeado duromérico.
15. Cuerpo moldeado con una capa que comprende un polieterecarbonato reticulado con mercapto según una de las reivindicaciones 12-13.