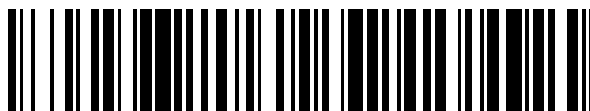


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 543**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2014 PCT/EP2014/068583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15032737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2014 E 14761603 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3041884**

54 Título: **Reticulación radicalaria de polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces pobres en electrones y ricos en electrones**

30 Prioridad:

05.09.2013 EP 13183208

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

02.07.2018

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;
KOEHLER, BURKHARD y
LEITNER, WALTER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 674 543 T3

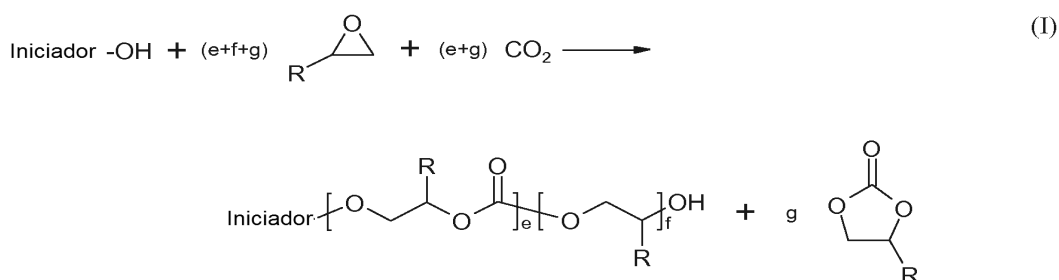
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles, en el que los polietercarbonatopolioles contienen dobles enlaces pobres en electrones y ricos en electrones, que comprende las etapas (α) disponer un compuesto iniciador con funcionalidad H y un catalizador y (γ) dosificar dióxido de carbono y dos compuestos insaturados, en el que los compuestos insaturados de la etapa de procedimiento (γ) se seleccionan del grupo que comprende epóxidos insaturados y anhídridos cíclicos insaturados y uno de los compuestos insaturados presenta un doble enlace rico en electrones y uno de los compuestos insaturados presenta un doble enlace pobre en electrones. Además se refiere la invención a la reticulación de polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces pobres en electrones y ricos en electrones así como a los polietercarbonatos reticulados que pueden obtenerse a partir de esto.

15 Los plásticos modernos deben considerar además de una funcionalidad apropiada también de manera reforzada 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, 210-220, 1969). 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):



25 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).

30 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 una preparación de productos de reticulación de peso molecular superior. Sería deseable, sin embargo, establecer aún otras posibilidades para la funcionalización de la estructura de polímero, que puedan aprovecharse entre otras cosas en reacciones de reticulación posteriores. Una posibilidad para esto la ofrece la introducción por polimerización de monómeros, que presentan grupos insaturados, que a continuación pueden actuar como grupos funcionales.

35 El documento EP-A 2604641 divulga un procedimiento para la preparación de polieterestercarbonatopolioles mediante adición catalítica de dióxido de carbono, óxidos de alquileo y anhídridos cíclicos a sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC).

El documento EP-A 2604642 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de catalizador DMC, que se activó en presencia de anhídrido cíclico.

40 La publicación J. Polym. Sci. Part A (2006) 44(18) 5329-5336 describe policarbonatos preparados a partir de óxido de alquileo, alilglicidiléter y CO₂ con catalizadores de tierras raras terciarios (glicerol y dietilcinc modificado con sales de Y). La copolimerización de epóxido-CO₂ da como resultado polímeros casi alternantes.

La publicación Journal American Chemical Society (2004) 126 11404-11405 describe la copolimerización alternante de óxido de limoneno y CO₂. Como catalizadores se usan β -diiminatos de cinc.

45 El documento WO-A 2013/016331 divulga formulaciones para la preparación de poliuretanos así como los poliuretanos preparados con esto (tal como espumas, TPU y elastómeros), que se basan en policarbonatopolioles alifáticos con una estructura de carbonato-óxido de alquileo alternante.

El documento WO-A 2010/028362 divulga la preparación predominantemente de policarbonatopoliolos alternantes mediante reacción de epóxidos con CO₂ con catálisis con complejos metálicos, normalmente complejos tipo salen de Co(III) y opcionalmente cocatalizadores en presencia de agentes de transferencia de cadena próticos, preferentemente dioles, tal como dioles de bajo peso molecular y poliésteres y poliéteres con funcionalidad hidroxí.

5 En Polymer (2006) 47, 8453-8461 y J. Polymer Research (2009) 16, 91-97 se divulga la terpolimerización de óxidos de alquileo con anhídrido de ácido maleico y CO₂ en presencia de catalizadores de metal doble soportados en polímero o catalizadores de glutarato de cinc soportados. Entre otras cosas se describe el aumento de la temperatura de transición vítrea mediante la incorporación del anhídrido así como la reticulación con peróxido de dicumilo a 170 °C durante varios minutos. La elevada temperatura de transición vítrea y la elevada viscosidad que
10 acompaña a esto dificultan el procesamiento de los productos obtenidos. Las temperaturas de curado son demasiado altas para muchas aplicaciones y los tiempos de curado demasiado largos.

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

15 Por tanto existe el objetivo de facilitar un procedimiento para la funcionalización específica de polietercarbonatopoliolos y mostrar además un camino de cómo estos polietercarbonatopoliolos pueden reticularse para dar agregados de peso molecular superior.

De acuerdo con la invención se soluciona el objetivo mediante un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos, en el que los polietercarbonatopoliolos contienen dobles enlaces, que comprende las
20 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

(γ) dosificar dióxido de carbono, un epóxido, que no contiene ningún grupo insaturado, y al menos dos
25 compuestos insaturados,

en el que los compuestos insaturados dosificados en la etapa (γ) se seleccionan del grupo de los epóxidos insaturados y/o anhídridos cíclicos insaturados, en el que

(γ 1) uno de los compuestos insaturados comprende un doble enlace que comprende al menos un sustituyente
30 seleccionado del grupo de -OX¹, -COX¹, -X¹, -CH₂OX¹ y/o -CH=CHX¹ y en el que X¹ en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida;

(γ 2) y otro de los compuestos insaturados comprende un doble enlace que comprende al menos un sustituyente
35 seleccionado del grupo de -F, -Cl, -Br, -I, -COH, -COX², -COOX², -C=N y/o -NO₂ o es un anhídrido insaturado, sustituido o no sustituido cíclico de un ácido dicarboxílico orgánico y en el que X² en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida

y en el que además para el caso de que en la etapa (α) no se haya dispuesto ningún compuesto iniciador con funcionalidad H, la etapa (γ) comprende la dosificación de un compuesto iniciador con funcionalidad H.

40 Sorprendentemente se encontró que mediante la elección al menos de dos compuestos insaturados distintos en la síntesis del polietercarbonatopoliol, presentando uno de los compuestos un doble enlace rico en electrones y el otro compuesto un doble enlace pobre en electrones, pueden obtenerse polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados que en comparación con el estado de la técnica presentan propiedades especialmente favorables.

Los polietercarbonatopoliolos de acuerdo con la invención con grupos insaturados pueden obtenerse de manera
45 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. Además, los polietercarbonatopoliolos que pueden obtenerse mediante este procedimiento con grupos insaturados puede reticularse por radicales de manera especialmente ventajosa y conducen así a polietercarbonatos reticulados con propiedades ventajosas y conducción de procedimiento sencilla.

50 Sin estar unido por una teoría, resulta esta conducción del procedimiento sencilla en el contexto de la reticulación mediante la distinta reactividad de los dobles enlaces del polietercarbonatopoliol dentro de la reacción radicalaria. Esto contrasta con reacciones radicalarias en las que participan polietercarbonatopoliolos que presentan solo dobles enlaces de una densidad de electrones.

Los compuestos insaturados pueden llevar a este respecto los sustituyentes que extraen electrones o que donan

electrones por ejemplo tanto directamente junto a, de manera adyacente o eventualmente en posición de alilo con respecto al doble enlace.

En los polietercarbonatopolioles que pueden prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden encontrarse los dobles enlaces en la cadena principal y/o en las cadenas laterales.

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

Los sustituyentes de acuerdo con (γ 1) pueden contribuir a un aumento de la densidad de electrones del doble enlace. Se obtienen por tanto dobles enlaces ricos en electrones. Los dobles enlaces ricos en electrones en el sentido de la invención son como consecuencia de esto aquéllos que son más ricos en electrones que etileno, o sea aquéllos que están sustituidos con sustituyentes +M o +I. Se aplica de manera correspondiente con esto lo dicho anteriormente, con la condición de que los sustituyentes pueden aumentar la densidad de electrones mediante efectos mesoméricos o inductivos en el doble enlace.

10

Los sustituyentes de acuerdo con (γ 2) pueden contribuir a una reducción de la densidad de electrones del doble enlace. Se obtienen por tanto dobles enlaces pobres en electrones. Los dobles enlaces pobres en electrones en el sentido de la invención son como consecuencia de esto aquéllos que son más pobres en electrones que etileno, o sea aquéllos que están sustituidos con sustituyentes -M o -I. Los sustituyentes con un efecto -M pueden distribuir la densidad de electrones mediante deslocalización de carga mesomérica del doble enlace a los sustituyentes. Los sustituyentes con un efecto -I pueden reducir la densidad de electrones en el doble enlace mediante un efecto inductivo.

15

Tanto en el caso de los sustituyentes de acuerdo con (γ 1) como también de acuerdo con (γ 2) incluye conjuntamente el término “cadena de metileno sustituida” la posibilidad de que la cadena de metileno contenga un grupo epóxido. Un ejemplo de esto es alilglicidiléter, en el que el doble enlace está sustituido con $-\text{CH}_2\text{OX}^1$ y X^1 puede describirse como una cadena de metileno sustituida con 1,2-oxo. Otros ejemplos son monoepóxido de butadieno y monoepóxido de isopreno.

20

Igualmente incluye conjuntamente el término “cicloalquilo sustituido” la posibilidad de que la unidad de cicloalquilo contenga un grupo epóxido, tal como es el caso por ejemplo para óxido de vinilciclohexeno. Además es posible que el doble enlace mediante sustitución 1,2 sea parte de un anillo de cicloalquilo sustituido con epoxi, tal como se encuentra éste entre otras cosas en monoepóxido de ciclooctadieno.

25

Si se encuentran varios sustituyentes con contribución electrónica y/o mesomérica distinta, entonces puede realizarse la contribución total de los sustituyentes, y con ello la clasificación en doble enlace ricos en electrones o pobre en electrones, por medio de cálculos de mecánica cuántica. Opcionalmente puede determinarse también la velocidad de reacción de una sustitución electrófila en este doble enlace y puede compararse con la de un doble enlace no sustituido. Las velocidades de reacción más altas indican un doble enlace más ricos en electrones, las velocidades de reacción más bajas indican un doble enlace más pobre en electrones.

30

La sustitución de acuerdo con la invención conduce, sin estar unido a ninguna teoría, a la modificación del nivel de HOMO/LUMO de los dobles enlaces participantes, que facilitan una posterior reacción, por ejemplo mediante una reticulación radicalaria.

35

En el procedimiento 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 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, epiclorhidrina, glicidol, y derivados del glicidol como por ejemplo glicidiléter de alcoholes C1-C22, ésteres glicídicos 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.

40

45

50

Para la preparación de los polietercarbonatopolioles de acuerdo con la invención que contienen dobles enlaces ricos en electrones y pobre en electrones 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, 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

55

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, metiletilcetona, 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 tetrahidrofurano, 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 se seleccionan uno o varios compuestos del 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 suprimen 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 -isocaprolactona, 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-5H-pirano[4,3-b]piridin-5-ona, 4-metil-3,4-dihidro-1H-pirano[3,4-b]piridin-1-ona, 6-hidroxi-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, 7-hidroxi-3,4-dihidro-2H-cromen-2-ona, 3-etil-1H-isocromen-1-ona, 3-(hidroximetil)-1H-isocromen-1-ona, 9-hidroxi-1H,3H-benzo[de]isocromen-1-ona, 6,7-dimetoxi-1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona y 3-fenil-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, lactonas de anillo de 7 miembros, tales como ϵ -caprolactona, 1,5-dioxepan-2-ona, 5-metiloxepan-2-ona, 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-hidroxietil)-1,3-dioxan-2-ona, 5-[2-(benciloxi)etil]-1,3-dioxan-2-ona, 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxolan-2-ona, 5-etil-5-metil-1,3-dioxan-2-ona, 5,5-dietil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-(fenilamino)-1,3-dioxan-2-ona y 5,5-dipropil-1,3-dioxan-2-ona. Se prefieren especialmente carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol.

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.

- 5 Como catalizador para la preparación de los polietercarbonatopolioles de acuerdo con la invención puede usarse por ejemplo un catalizador DMC (catalizador de cianuro de metal doble). Pueden usarse adicionalmente o como alternativa 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.

Se prefiere que el procedimiento de acuerdo con la invención comprenda la etapa (β) entre la etapa (α) y etapa (γ):

(β) dosificar al menos un epóxido

Se prefiere además que el catalizador sea un catalizador DMC.

- 15 Los compuestos de cianuro de metal doble que contienen catalizadores DMC que pueden usarse preferentemente 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 dos comonómeros y CO₂. La terpolimerización en el sentido de la invención incluye en particular también la copolimerización de en total más de tres monómeros.

Una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polietercarbonatopolioles con grupos insaturados a partir de al menos dos compuestos insaturados, uno o varios epóxidos y dióxido de carbono así como uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H en presencia de un catalizador DMC está caracterizado porque

- 25 (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 a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes, durante o tras la primera etapa de activación,

- 30 (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,

- 35 (γ) [etapa de polimerización] se dosifican de manera continua uno o varios epóxidos, al menos de dos compuestos insaturados 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):

- 40 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 compuesto iniciador con funcionalidad H.

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

- 45 (α1) se disponen en un reactor el catalizador DMC, así como un agente de suspensión y/o uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H,
 (α2) 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 [primera etapa de activación].

El objeto de otra forma de realización preferente es un procedimiento, en el que en la etapa (α)

(α1) se dispone un catalizador DMC así como 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

($\alpha 2$) 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 [primera etapa de activación],

en el que puede añadirse el catalizador de cianuro de metal doble a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa ($\alpha 1$) o inmediatamente a continuación en la etapa ($\alpha 2$).

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 ($\alpha 1$) 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.

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 usada en la etapa (α) de agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, compuesto iniciador con funcionalidad H, mezcla de agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y compuesto iniciador con funcionalidad H o la mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H. El epóxido puede añadirse en una etapa o gradualmente en varias cantidades parciales.

En una forma de realización especialmente preferente de la invención se añade durante la activación en la etapa (β) 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) [segunda etapa de activación], 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 polietercarbonatopolíol resultante con grupos insaturados 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.

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):

La dosificación del o de los epóxidos, de los al menos dos 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 polietercarbonatopolioles con grupos insaturados, 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 polietercarbonatopolioles con grupos insaturados estadísticos, alternos, a modo de bloque o a modo de gradiente.

Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono necesario en el polietercarbonatopoliole con grupos insaturados, 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 polietercarbonatopolioles con grupos insaturados. 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

- (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.

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.

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.

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.

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).

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.

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.

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.

Los polietercarbonatopolioles con grupos insaturados 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 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 reacción 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).

Otra forma de realización posible en el recipiente agitador 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. 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).

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

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 mezclador para un mejor mezclador 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 mezclador y la disipación de calor. Preferentemente se mezclan mediante los elementos de mezclador 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 polietercarbonatopolioles con grupos insaturados. 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 se encuentra en 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 de manera especialmente preferente 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 permanencia 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 pueden obtenerse de acuerdo con la invención con grupos insaturados 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 polaridad más baja 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 obtenidos con grupos insaturados asciende preferentemente a al menos 400, de manera especialmente preferente a de 400 a 1.000.000 g/mol y lo más preferentemente a de 500 a 60.000 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 hexametildiisocianato (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 comprende alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpoliololes, poliesterpoliololes, poliestereterpoliololes, polietercarbonatopoliololes, policarbonatopoliololes, 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), polietertioles, poliacrilatopoliololes, 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-C23)-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, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-*terc*-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Como aminas monofuncionales se tienen en cuenta: butilamina, *terc*-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.

5 Los alcoholes polihidroxiados 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, metilpentanodiolos (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 hidroxil, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con distintas cantidades de ϵ -caprolactona.

15 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
20 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.

30 Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los poliesterpolioles, en particular aquéllos con un peso molecular M_n en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Como poliesterpolioles pueden usarse al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente, los poliesterpolioles están constituidos por unidades de ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácido pueden usarse 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 polihidroxiados, 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.

45 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 Desmophen[®] C de Bayer MaterialScience AG, tales como por ejemplo Desmophen[®] C 1100 o Desmophen[®] C 2200.

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

55 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.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son alcoholes con una composición según la fórmula general (I)



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 (I) 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 (I) 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.

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 un compuesto iniciador con funcionalidad di- o tri-H y óxido de propileno o un compuesto iniciador con funcionalidad di- o tri-H, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polieterpolioles tienen preferentemente una 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.

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 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). 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.

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

(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),

(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 con 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.

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.

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 (II),



en la que

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

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 (III),



en la que

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

5 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

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

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



en la que

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

15 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,

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



en la que

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

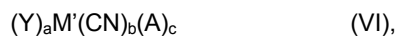
25 X comprende uno o varios (es decir distintos) aniones, preferentemente aniones seleccionados del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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.

30 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 hierro (III), 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 (VI)



35 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),

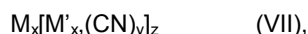
40 Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que está constituido por metal alcalino (es decir Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metal alcalinotérreo (es decir Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

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

45 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 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c tiene preferentemente el valor 0.

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

50 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 (VII)



en la que M se define como en la fórmula (II) a (V) y

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

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.

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.

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, polialquilenglicolglicidiléter, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, 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.

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 terc-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.

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.

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.

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.

- 5 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.

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.

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

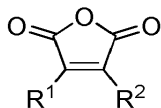
- 20 Un procedimiento preferente para el aislamiento de los catalizadores DMC que pueden usarse de acuerdo con la invención de la suspensión mediante filtración, lavado de la torta de filtración y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

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

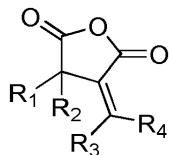
- 25 Otras formas de realización y aspectos de la invención se explican a continuación. Éstos pueden combinarse entre sí de manera discrecional, siempre que del contexto no resulte de manera unívoca lo contrario.

En otra configuración del procedimiento es el compuesto insaturado de acuerdo con (γ 2) un anhídrido cíclico insaturado con un doble enlace adyacente a un grupo carbonilo. Los anhídridos cíclicos insaturados con un doble enlace adyacente a un grupo carbonilo pueden usarse por medio del procedimiento de acuerdo con la invención con altas conversiones y de manera muy selectiva para la construcción de polietercarbonatopolioles con grupos insaturados. Mediante la incorporación de los anhídridos cíclicos contiene el polietercarbonatopolíol formado adicionalmente grupos éster. La incorporación sencilla de los anhídridos cíclicos insaturados en el polietercarbonatopolíol formado está muy probablemente condicionada mediante una buena interacción de estos monómeros con el catalizador DMC, que conduce a una suficiente reactividad de esta clase de sustancia. Además, en particular una sustitución con carbonilo de manera adyacente al doble enlace puede conducir a una densidad de electrones reducida de dobles enlaces especiales dentro de los polietercarbonatopolioles con grupos insaturados, que pueden hacerse reaccionar bien dentro de otras reacciones radicalarias.

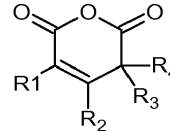
En un aspecto adicional del procedimiento corresponde el compuesto insaturado de acuerdo con (γ 2) a una de las fórmulas (VIII), (IX) o (X),



(VIII)



(IX)



(X)

40 en las que R₁ - R₄ son independientemente entre sí H, halógeno, alquilo C1-C22 sustituido o no sustituido, arilo C6-C12 sustituido o no sustituido. Para la introducción de doble enlace pobre en electrones en el polietercarbonatopolíol con grupos insaturados han resultado especialmente ventajosos los anhídridos cíclicos anteriormente descritos con el patrón de sustitución descrito. Por un lado se realiza su reacción dentro del procedimiento de acuerdo con la invención en alta medida completamente y con alta velocidad y por otro lado pueden realizarse sin problemas otras reacciones radicalarias, por ejemplo reacciones de reticulación. Sin estar unido a la teoría puede deberse esto muy probablemente a los sustituyentes poco voluminosos y con ello a una accesibilidad no impedida del doble enlace.

Los compuestos preferentes de fórmula (VIII), (IX) y (X) son anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido cloromaleico y anhídrido dicloromaleico. Se prefiere especialmente anhídrido maleico.

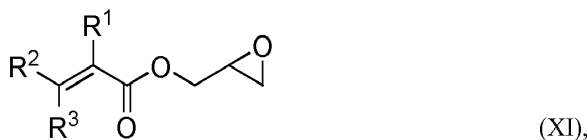
- 50 Otros compuestos insaturados de acuerdo con (γ 2) son ésteres mixtos del ácido fumárico o maleico, que contiene un

éster de glicidilo y un éster de un alcohol C1 a C22, de un cicloalcohol C5 a C15 o alcohol C7 a C14. Compuestos de estos grupos son fumarato de glicidil-metilo, maleinato de glicidil-metilo, fumarato de etil-glicidilo, maleinato de etil-glicidilo, fumarato de butil-glicidilo, maleinato de butil-glicidilo, fumarato de ciclohexil-glicidilo, maleinato de ciclohexil-glicidilo, fumarato de bencil-glicidilo o maleinato de bencil-glicidilo.

- 5 Compuestos que pertenecen tanto al grupo (γ_2) como también al grupo (γ_1) son igualmente ésteres mixtos del ácido fumárico o maleico, que contienen un éster glicídico y un éster de un alcohol que contiene doble enlace. Los compuestos de este grupo son fumarato de alil-glicidilo, maleinato de alil-glicidilo y los ésteres de ácido fumárico o maleico con glicidol y trimetilolpropanodialiléter.

10 En otra característica del procedimiento es el compuesto insaturado de acuerdo con (γ_2) un epóxido insaturado seleccionado del grupo de los ésteres glicídicos de ácidos α,β -insaturados. También los ésteres glicídicos de ácidos α,β -insaturados muestran una reacción selectiva y rápida para la construcción del polietercarbonatopoliol con grupos insaturados. Esto probablemente se debe a su estructura estérica especial, que permite una buena interacción con el catalizador DMC. Además muestran los grupos insaturados incorporados de esta manera en el polietercarbonatopoliol buena condición previa estérica y electrónica para que puedan convertirse rápidamente y en altos rendimientos en el contexto de otras reacciones iniciadas por radicales.

15 En otra configuración del procedimiento corresponde el compuesto insaturado de acuerdo con (γ_2) a la siguiente fórmula (XI):



20 en la que $R_1 - R_3$ son independientemente entre sí H, halógeno, alquilo C1-C22 sustituido o no sustituido, arilo C6-C12 sustituido o no sustituido. Los compuestos según la fórmula (XI) anterior muestran como representantes preferentes del grupo de los ésteres glicídicos de ácidos α,β -insaturados un patrón de sustitución, que es adecuado especialmente para la construcción de polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados. Esta clase de compuestos puede convertirse por medio del catalizador DMC que puede usarse de acuerdo con la invención con altos rendimientos en polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados. Además, mediante las condiciones previas estéricas y electrónicas en la zona del doble enlace pueden resultar buenas posibilidades para la conversión posterior en polietercarbonatos reticulados de peso molecular más alto. Los compuestos especialmente preferentes son acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.

Otros ésteres glicídicos del grupo (γ_2) son cinamato de glicidilo o sorbato de glicidilo.

30 Además, dentro de una forma de realización preferente del procedimiento puede ascender la temperatura en la etapa (γ) a mayor de o igual a 60 °C y a menor de o igual a 150 °C. En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento puede ascender la temperatura en la etapa (γ) a mayor de o igual a 80 °C y a menor de o igual a 130 °C y de manera muy especialmente preferente a mayor de o igual a 90 °C y a menor de o igual a 120 °C. Este intervalo de temperatura durante la polimerización ha resultado especialmente adecuado para sintetizar los polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados con una velocidad de reacción suficiente y con una alta selectividad. En el intervalo de temperaturas más bajas puede ajustarse una velocidad de reacción solo insuficiente y a temperaturas más altas puede aumentar demasiado la proporción de productos secundarios indeseados. Por ejemplo, con elección de temperaturas demasiado altas puede producirse una reticulación anticipada de los grupos insaturados.

40 En otra forma de realización del procedimiento se selecciona el compuesto insaturado de acuerdo con (γ_1) del grupo que comprende alilglicidiléter, óxido de vinilciclohexeno, monoepóxido de ciclooctadieno, monoepóxido de ciclododecatrieno, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno, óxido de limoneno, monoepóxido de 1,4-divinilbenceno, monoepóxido de 1,3-divinilbenceno, ésteres glicídicos de ácidos grasos insaturados (tales como ácido oleico, ácido linoleico, ácido graso conjugado o ácido linoléico) y/o grasas y aceites parcialmente epoxidados (tal como aceite de soja, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de palma o aceite de girasol parcialmente epoxidado).

45 El grupo expuesto anteriormente de monómeros con doble enlace rico en electrones puede convertirse con alta probabilidad debido a sus circunstancias estéricas con rendimientos muy altos y cinética de reacción suficientemente rápida en polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados. Los polietercarbonatopoliolos obtenidos presentan grupos insaturados con un doble enlace rico en electrones y pueden convertirse en el contexto de reacciones posteriores, por ejemplo en reacciones de reticulación radicalarias, muy bien en polietercarbonatos de peso molecular más alto.

50 En otra forma de realización del procedimiento es el compuesto insaturado de acuerdo con (γ_1) un anhídrido cíclico, que contiene dobles enlaces ricos en electrones. Ejemplos de tales anhídridos cíclicos son anhídrido 4-ciclohexeno-

1,2-dioico, anhídrido 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dioico, anhídrido 5,6-norborneno-2,3-dioico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido hexadecenil-succínico o anhídrido octadecenilsuccínico, no siendo el doble enlace en los anhídridos alqueniilsuccínicos ningún doble enlace exo en el anillo. Mediante incorporación de tales anhídridos cíclicos, que contienen dobles enlaces ricos en electrones, contiene el polietercarbonatopoliol formado adicionalmente grupos éster.

En una configuración adicional del procedimiento puede corresponder el compuesto insaturado con doble enlace pobre en electrones a una de las fórmulas (VIII), (IX), (X) o (XI) y puede seleccionarse el compuesto insaturado con doble enlace rico en electrones del grupo que comprende alilglicidiléter, óxido de vinilciclohexeno, monoepóxido de ciclooctadieno, monoepóxidos de ciclododecatrino, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno o óxido de limoneno.

Además de acuerdo con la invención, un polietercarbonatopoliol que presenta grupos insaturados puede prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención. Los polietercarbonatopoliolos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención con grupos insaturados de distinta densidad de electrones pueden caracterizarse por una proporción residual muy baja de monómeros que no han reaccionado y una baja viscosidad. Los dobles enlaces en la cadena de polímero están solo poco protegidos estéricamente por la estructura de polímero y de esta manera son fácilmente accesibles para reacciones posteriores. Precisamente la mezcla de dobles enlaces ricos en electrones de manera distinta puede simplificar a este respecto la reacción radicalaria posterior.

En otra forma de realización asciende la relación molar de los dobles enlaces con sustituyentes de acuerdo con (γ_1) con respecto a dobles enlaces con sustituyentes de acuerdo con (γ_2) incluyendo las unidades estructurales que proceden de anhídridos cíclicos en el polímero a menor de o igual a 3:1 y a mayor de o igual a 1:3, preferentemente a menor de o igual a 2:1 y a mayor de o igual a 1:2 y de manera muy especialmente preferente a menor de o igual a 1,3:1 y a mayor de o igual a 1:1,3.

Sorprendentemente ha resultado que polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados con una relación de dobles enlaces pobres en electrones con respecto a dobles enlaces ricos en electrones en el intervalo indicado anteriormente pueden presentar propiedades especialmente favorables en el contexto de otras reacciones de reticulación. Así, en el caso de polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados con relaciones más grandes o más pequeñas puede verse influida de manera desfavorable la cinética de reacción de reacciones de reticulación. Esto de manera que deban aceptarse eventualmente tiempos de reticulación más largos o tenga lugar una reacción solo incompleta.

En una configuración adicional del procedimiento puede ascender la relación de grupos éster de carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol a menor de o igual a 3:1 y a mayor de o igual a 1:3. Este intervalo cuantitativo de la incorporación de los monómeros insaturados y del CO₂ ha resultado especialmente favorable para los polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados que pueden prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención. Puede ser ventajoso este intervalo en particular tanto para las propiedades macroscópicas del polímero, tal como por ejemplo la viscosidad, como también para la capacidad de reacción en el contexto de otras reacciones de reticulación. Dentro de una característica preferente puede ascender la temperatura de transición vítrea del polietercarbonatopoliol con grupos insaturados a mayor de o igual a -60 °C y a menor de o igual a 80 °C. Además puede ascender la temperatura de transición vítrea del polietercarbonatopoliol con grupos insaturados preferentemente a menor de o igual a 50 °C y de manera especialmente preferente a menor de o igual a 30 °C. El límite inferior de la temperatura de transición vítrea puede ascender preferentemente a -40 °C y además preferentemente a -20 °C. Este intervalo de temperaturas de transición vítrea es ventajoso para un procesamiento sencillo de los polímeros. Esto debido a que el intervalo indicado de las temperaturas de transición vítrea está unido a una viscosidad ventajosa de los polímeros. Por el contrario, las temperaturas de transición vítrea más altas no son ventajosas dado que la viscosidad del polietercarbonatopoliol con grupos insaturados a las temperaturas de procesamiento habituales es demasiado alta, que provoca por regla general en otras reacciones de reticulación una reacción solo incompleta. Sin estar unido a la teoría, se obtienen las temperaturas de transición vítrea ventajosas de los polietercarbonatopoliolos de acuerdo con la invención con grupos insaturados mediante su estructura de la cadena de polímero y las características estéricas de los monómeros usados. La medición de la temperatura de transición vítrea puede determinarse con procedimientos conocidos por el experto, tal como por ejemplo DSC (*differential scanning calorimetry*) o DMA (*dynamisch mechanische analyse*). Preferentemente se determina la temperatura de transición vítrea por medio de procedimientos DSC según la norma ISO 6721-11 (Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 11: Glasübergangstemperatur).

Además de acuerdo con la invención es un procedimiento para la reticulación de polietercarbonatopoliolos que contienen grupos insaturados, en el que los grupos insaturados comprenden:

(δ_1) dobles enlaces que comprenden un sustituyente seleccionado del grupo de -OX¹, -OCOX¹, -X¹, -CH₂OX¹ y/o -CH=CHX¹ y en el que X¹ en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida;

y

(δ2) dobles enlaces que comprenden un sustituyente seleccionado del grupo de -F, -Cl, -Br, -I, -COH, -COX², -COOX², -C≡N y/o -NO₂ y en el que X² en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida

5 y los polietercarbonatopolioles se llevan a reacción entre sí con adición de un iniciador seleccionado del grupo de los fotoiniciadores, peróxidos activados con metal y/o iniciadores redox.

10 Dentro de esta etapa de procedimiento adicional pueden llevarse a reacción entre sí a este respecto tanto mezclas de polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces ricos en electrones con polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces pobres en electrones así como polietercarbonatopolioles que contienen dobles enlaces ricos en electrones y dobles enlaces pobres en electrones dentro de la misma molécula. La polimerización radicalaria puede iniciarse con

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

20 Los iniciadores de radicales pueden usarse en cantidades del 0,01-2 % en peso con respecto al polietercarbonatopoliole, siendo los iniciadores redox una mezcla de una sustancia oxidante y de una sustancia reductora y los fotoiniciadores del tipo II necesitan la adición de un donante de hidrógeno, tal como de una amina o de un compuesto mercapto.

25 En otra configuración del procedimiento puede reticularse una mezcla de polietercarbonatopolioles con grupos insaturados que comprende dobles enlaces de acuerdo con (δ1) y de polietercarbonatopolioles con grupos insaturados que comprende dobles enlaces de acuerdo con (δ2). Al procedimiento de acuerdo con la invención pertenece por tanto no solo la reacción de polietercarbonatopolioles con grupos insaturados, que presentan grupos ricos en electrones y pobres en electrones dentro del mismo polímero, sino también la reacción de dos especies poliméricas distintas con grupos insaturados, de las cuales una presenta solo dobles enlaces ricos en electrones y la otra presenta solo dobles enlaces pobres en electrones. En particular una reacción de reticulación entre estas dos especies poliméricas distintas puede contribuir a una conducción del procedimiento ventajosa de manera similar al uso solo de una especie polimérica con dos tipos de doble enlace.

30 Dentro de una forma de realización preferente del procedimiento puede añadirse el iniciador en una cantidad de mayor del o igual al 0,01 % en peso y menor del o igual al 2 % en peso, con respecto al polietercarbonatopoliole. Ventajosamente puede usarse para la reticulación de los polietercarbonatopolioles con grupos insaturados la cantidad de iniciador indicada anteriormente. Concentraciones más pequeñas de iniciador pueden conducir a una reacción irregular y demasiado lenta de los grupos insaturados en las moléculas individuales de polietercarbonatopoliole, sin embargo concentraciones de iniciador más altas pueden conducir a una reacción difícil de controlar, con propiedades de producto que pueden reproducirse mal.

35 Además de acuerdo con la invención es un polietercarbonato reticulado que puede obtenerse según el procedimiento de reticulación de acuerdo con la invención. Los polietercarbonatos reticulados que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención muestran propiedades mecánicas reproducibles. Esto se debe probablemente a una viscosidad ventajosa de los productos de partida usados y una reacción de reticulación ventajosa mediante uso de dobles enlaces ricos en electrones y pobres en electrones. Esto puede ser claramente más ventajoso en comparación con el uso solo de un tipo de doble enlace.

40 Los polietercarbonatos reticulados, que pueden obtenerse así, pueden usarse como cauchos, masas de obturación, adhesivos, lacas o cuerpos moldeados durómeros. 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 pueden estar libres de disolvente. También para tintas de impresión, litografía o estereolitografía (*rapid prototyping*) pueden usarse los polietercarbonatos reticulados.

45 Otro objeto de la presente invención es una composición que comprende:

- un primer polietercarbonatopoliole que contiene dobles enlaces, en el que los dobles enlaces comprenden un sustituyente, que se selecciona del grupo de -OX¹, - OCOX¹, -X¹, -CH₂OX¹ y/o -CH=CHX¹ y en el que X¹ en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida; y

- un segundo polietercarbonatopoliol que contiene dobles enlaces, en el que los dobles enlaces comprenden un sustituyente, que se selecciona del grupo de -F, -Cl, -Br, -I, -COH, -COX², -COOX², -C=N y/o -NO₂ y en el que X² en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida.

5 Esta composición puede reticularse de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. En este sentido puede describirse ésta como una mezcla que comprende polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados de acuerdo con (δ1) y de polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados que comprenden dobles enlaces de acuerdo con (δ2).

10 El primer y el segundo polietercarbonatopoliol pueden prepararse en analogía al procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados, usándose en la etapa (γ) en cada caso solo uno de los grupos de compuestos (γ1) o (γ2).

15 Además de acuerdo con la invención es un cuerpo moldeado con una capa que comprende un polietercarbonato reticulado de acuerdo con la invención. Los polietercarbonatos reticulados 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.

20 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 de acuerdo con la invención así como al procedimiento de acuerdo con la invención. 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.

25 En una primera forma de realización se refiere la invención por consiguiente a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos, en el que los polietercarbonatopoliolos contienen dobles enlaces, que comprende las etapas:

(α) disponer un catalizador y:

(αα) un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y/o

(αβ) un compuesto iniciador con funcionalidad H

30 (γ) dosificar dióxido de carbono, un epóxidos, que no contiene ningún grupo insaturado, y al menos dos compuestos insaturados,

caracterizado porque los compuestos insaturados dosificados en la etapa (γ) se seleccionan del grupo de los epóxidos insaturados y/o anhídridos cíclicos insaturados, en el que

35 (γ1) uno de los compuestos insaturados comprende un doble enlace que comprende al menos un sustituyente seleccionado del grupo de -OX¹, -OCOX¹, -X¹, -CH₂OX¹ y/o -CH=CHX¹ y en el que X¹ en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida;

40 (γ2) y otro de los compuestos insaturados comprende un doble enlace que comprende al menos un sustituyente seleccionado del grupo de -F, -Cl, -Br, -I, -COH, -COX², -COOX², -C=N y/o -NO₂ o es un anhídrido insaturado, sustituido o no sustituido cíclico y en el que X² en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida

y en el que además para el caso de que en la etapa (α) no se haya dispuesto ningún compuesto iniciador con funcionalidad H, la etapa (γ) comprende la dosificación de un compuesto iniciador con funcionalidad H.

45 En una segunda forma de realización se refiere la invención a un procedimiento de acuerdo con la primera forma de realización, que comprende además la etapa (β) entre la etapa (α) y etapa (γ):

(β) dosificar al menos un epóxido.

En una tercera forma de realización se refiere la invención a un procedimiento de acuerdo con la primera o segunda forma de realización, en el que el catalizador es un catalizador DMC.

50 En una cuarta forma de realización se refiere la invención a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 3, en el que el compuesto insaturado de acuerdo con (γ2) es un anhídrido cíclico insaturado con un doble enlace adyacente a un grupo carbonilo.

En una quinta forma de realización se refiere la invención a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 4, en el que el compuesto insaturado de acuerdo con (γ 2) es un epóxido insaturado seleccionado del grupo de los ésteres glicídlicos de ácidos α,β -insaturados.

5 En una sexta forma de realización se refiere la invención a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 5, en el que la temperatura en la etapa (γ) asciende a mayor de o igual a 60 °C y a menor de o igual a 150 °C.

10 En una séptima forma de realización se refiere la invención a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 6, en el que el compuesto insaturado de acuerdo con (γ 1) se selecciona del grupo que comprende alilglicidiléter, óxido de vinilciclohexeno, monoepóxido de ciclooctadieno, monoepóxido de ciclododecatrino, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno, óxido de limoneno, monoepóxido de 1,4-divinilbenceno, monoepóxido de 1,3-divinilbenceno, ésteres glicídlicos de ácidos grasos insaturados y/o grasas y aceites parcialmente epoxidados.

15 En una octava forma de realización se refiere la invención a un polietercarbonatopoliol que presenta grupos insaturados, que puede prepararse según un procedimiento según una de las formas de realización mencionadas anteriormente.

En una novena forma de realización se refiere la invención a un polietercarbonatopoliol de acuerdo con la octava forma de realización, en el que la relación molar de los dobles enlaces con sustituyentes de acuerdo con (γ 1) con respecto a dobles enlaces con sustituyentes de acuerdo con (γ 2) incluyendo las unidades estructurales que proceden de anhídridos cíclicos en el polímero asciende a menor de o igual a 3:1 y a mayor de o igual a 1:3.

20 En una décima forma de realización se refiere la invención a un polietercarbonatopoliol de acuerdo con la octava o novena forma de realización, en el que la temperatura de transición vítrea del polietercarbonatopoliol con grupos insaturados asciende a mayor de o igual a -60 °C y a menor de o igual a 80 °C.

En una undécima forma de realización se refiere la invención a un procedimiento para la reticulación de polietercarbonatopoliolos que contienen grupos insaturados, en el que los grupos insaturados comprenden:

25 (δ 1) dobles enlaces que comprenden al menos un sustituyente seleccionado del grupo de $-OX^1$, $-OCOX^1$, $-X^1$, $-CH_2OX^1$ y/o $-CH=CHX^1$ y en el que X^1 en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida;

y

30 (δ 2) dobles enlaces que comprenden al menos un sustituyente seleccionado del grupo de $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-COH$, $-COX^2$, $-COOX^2$, $-C\equiv N$ y/o $-NO_2$ y en el que X^2 en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida

y los polietercarbonatopoliolos se llevan a reacción entre sí con adición de un iniciador seleccionado del grupo de los fotoiniciadores, peróxidos activados con metal y/o iniciadores redox.

35 En una duodécima forma de realización se refiere la invención a un procedimiento de acuerdo con la undécima forma de realización, en el que se reticula una mezcla de polietercarbonatopoliolos que comprenden dobles enlaces de acuerdo con (δ 1) y de polietercarbonatopoliolos que comprenden dobles enlaces de acuerdo con (δ 2).

En una decimotercera forma de realización se refiere la invención a un polietercarbonato reticulado, que puede prepararse según un procedimiento de acuerdo con la undécima o duodécima forma de realización.

40 En una decimocuarta forma de realización se refiere la invención al uso de polietercarbonatos reticulados de acuerdo con la decimotercera forma de realización como cauchos, masas de obturación, adhesivos, lacas o cuerpos moldeados durómeros.

En una decimoquinta forma de realización se refiere la invención a una composición que comprende:

45 – un primer polietercarbonatopoliol que contiene dobles enlaces, en el que los dobles enlaces comprenden un sustituyente, que se selecciona del grupo de $-OX^1$, $-OCOX^1$, $-X^1$, $-CH_2OX^1$ y/o $-CH=CHX^1$ y en el que X^1 en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida; y

50 – un segundo polietercarbonatopoliol que contiene dobles enlaces, en el que los dobles enlaces comprenden un sustituyente, que se selecciona del grupo de $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-COH$, $-COX^2$, $-COOX^2$, $-C\equiv N$ y/o $-NO_2$ y en el que X^2 en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida.

Ejemplos**Sustancias:**

Sustancia iniciadora con funcionalidad H (iniciador) usada:

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

5 Epóxido usado que no lleva dobles enlaces:

OP óxido de propileno

Compuesto que contiene dobles enlaces pobres en electrones usado:

AM anhídrido maleico

Compuesto que contiene dobles enlaces ricos en electrones usado:

10 AGE alilglicidiléter

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

Procedimientos:

Índice de OH (índice de hidroxilo)

15 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[polietercarbonatopoliol].

Cromatografía de permeación en gel

20 El promedio en número M_n y el promedio en peso M_w del peso molecular de los polietercarbonatopoliolos 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 .

25 Reología

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.

30 Análisis térmico

35 La temperatura de transición vítrea se midió con un Mettler Toledo DSC 1. Se calentaron entre 4 y 10 mg de la muestra que va a medirse con una velocidad de calentamiento de 10 K/min de -80 °C a 40 °C. Como software de evaluación se usó STAR^e 25 SW 11.00. Para la determinación de la temperatura de transición vítrea, siempre que no se mencione lo contrario, se usó un procedimiento de evaluación tangencial. Como temperatura de transición vítrea se indica el punto medio entre el punto de corte de la tangente media con la tangente de temperatura baja y el punto de corte de la tangente media con la tangente de temperatura alta.

Espectroscopía de RMN-¹H

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

40 **Preparación de los polietercarbonatopoliolos con grupos insaturados:**

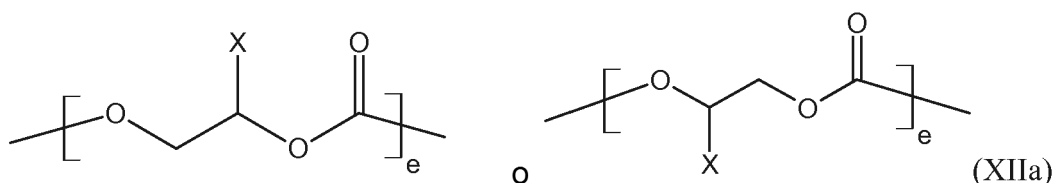
45 Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor a presión de 300 ml de la empresa Parr. El reactor a presión usado en los ejemplos tenía una altura (interior) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa de calentamiento eléctrica (510 vatios 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.

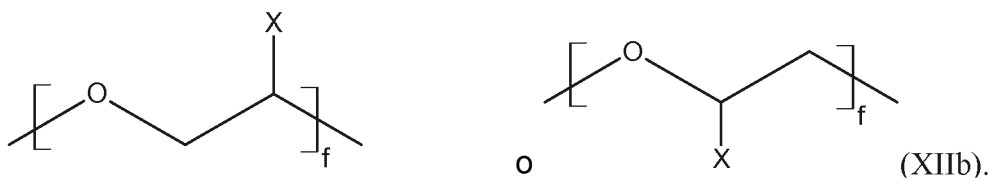
La potencia de calentamiento de la camisa de calentamiento eléctrica se encontraba durante la activación [primera etapa de activación] en promedio en aprox. el 20 % de la máxima potencia de calentamiento. Mediante la regulación fluctuó la potencia de calentamiento en un ± 5 % de la máxima potencia de 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 ± 5 % de la máxima potencia de calentamiento.

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 (CO_2 y eventualmente óxido de alquileno) y se introducía a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción.

a) en la terpolimerización de óxido de propileno, de al menos dos compuestos insaturados y CO_2 resulta, además del carbonato de propileno cíclico, el polietercarbonatopoliol con grupos insaturados, que por un lado contiene unidades de policarbonato mostradas en la fórmula (XIIa),



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



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

La relación 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 $A_{\text{doble enlace}}$ en % en mol, anhídrido maleico $B_{\text{doble enlace}}$ en % en mol) se determinaron por medio de espectroscopía de RMN^{-1}H .

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.

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

Las resonancias relevantes en el espectro de RMN^{-1}H (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	6,22 - 6,29	grupo CH del doble enlace obtenido en el polímero a través de la incorporación de anhídrido maleico	2
I7	7,03 - 7,04	grupo CH de anhídrido maleico libre, que no ha reaccionado	2
I8	2,85 - 2,90	grupos CH del alilglicidiléter libre, que no ha reaccionado	1

5 Están indicadas la relación molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato en el polietercarbonatopoliol (selectividad g/e) y la relación 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).

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

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

$$g/e = I3 / I2$$

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

$$e/f = I2 / I1$$

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:

20
$$C'_{\text{carbonato}} = [(I2/3) / ((I1/3) + (I2/3) + (I5))] \times 100\%$$

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:

$$R'_{OP} = [(I4) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I5) + (I8))] \times 100\%$$

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

$$R_{AGE} = [(I8) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I5) + (I8))] \times 100\%$$

La proporción de unidades de carbonato en las unidades de repetición del polieterestercarbonatopoliol se obtiene de la terpolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y CO_2 :

$$C''_{\text{carbonato}} = [(I2/3) / ((I1/3) + (I2/3) + (I6/2))] \times 100\%$$

10 La proporción de los dobles enlaces que resultan a través de la incorporación del anhídrido maleico en las unidades de repetición del polieterestercarbonatopoliol:

$$B_{\text{doble enlace}} = [(I6/2) / ((I1/3) + (I2/3) + (I6/2))] \times 100\%$$

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:

$$R''_{OP} = [(I4) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I6/2) + (I7/2))] \times 100\%$$

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

$$R_{AM} = [(I7/2) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I6/2) + (I7/2))] \times 100\%$$

20 La proporción de unidades de carbonato en las unidades de repetición del polieterestercarbonatopoliol se obtiene de la terpolimerización de óxido de propileno, alilglicidiléter, anhídrido maleico y CO_2 :

$$C'''_{\text{carbonato}} = [(I2/3) / ((I1/3) + (I2/3) + (I5) + (I6/2))] \times 100\%$$

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

$$A'_{\text{doble enlace}} = [(I5) / ((I1/3) + (I2/3) + (I5) + (I6/2))] \times 100\%$$

25 La proporción de los dobles enlaces que resultan a través de la incorporación del anhídrido maleico en las unidades de repetición del polieterestercarbonatopoliol:

$$B'_{\text{doble enlace}} = [(I6/2) / ((I1/3) + (I2/3) + (I5) + (I6/2))] \times 100\%$$

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:

30 $R'''_{OP} = [(I4) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I5) + (I6/2) + (I7/2) + (I8))] \times 100\%$

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

$$R'_{AGE} = [(I8) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I5) + (I6/2) + (I7/2) + (I8))] \times 100\%$$

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

$$R'_{AM} = [(I7/2) / ((I1/3) + (I2/3) + (I3/3) + (I4) + (I5) + (I6/2) + (I7/2) + (I8))] \times 100\%$$

- 5 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).

Terpolímero 1-1: terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 4,3 % en mol de alilglicidiléter y CO_2

[Primera etapa de activación]

- 10 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]

- 15 Tras aplicar a presión 1,5 kPa de CO_2 , 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 la mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

- 20 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 53,9 g de la mezcla de monómeros (8,2 % en peso de alilglicidiléter) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), manteniéndose constante la presión de CO_2 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	0,05
	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
temperatura de transición vítrea en °C		53,8

25

Terpolímero 1-2: terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 8,3 % en mol de alilglicidiléter y CO_2

[Primera etapa de activación]

- 30 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]

Tras aplicar a presión 1,5 kPa de CO_2 , 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 la mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

- 5 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 54,0 g de la mezcla de monómeros (15,2 % en peso de alilglicidiléter) 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	0,06
	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
temperatura de transición vítrea en °C		56,7

Terpolímero 1-3: terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 16,4 % en mol de alilglicidiléter 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 (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 la 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 (30,4 % en peso de alilglicidiléter) 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

ES 2 674 543 T3

polidispersidad	1,8
índice de OH en Mg _{KOH} /g	28,6
viscosidad en mPa·s	4'800
temperatura de transición vítrea en °C	57,2

Terpolímero 2-1: terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 4,1 % en mol de anhídrido maleico 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 (6,5 % en peso de anhídrido maleico [que corresponde al 4,1 % 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 la 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 (6,5 % en peso de anhídrido maleico 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 anhídrido maleico ($R_{AM} = 0\%$).

Selectividad	g/e	0,05
	e/f	0,32
C ^{''} Carbonato en %		23,5
B ^{''} Doble enlace en %		2,7
peso molecular en g/mol	M _n	5293
polidispersidad		1,7
índice de OH en Mg _{KOH} /g		24,9
viscosidad en mPa·s		13'300
temperatura de transición vítrea en °C		48,7

20

Terpolímero 2-2: terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 8,4 % en mol de anhídrido maleico y CO₂

[Primera etapa de activación]

25 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]

30 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 (13,3 % en peso de anhídrido maleico [que corresponde al 8,4 % 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 la mezcla de

monómeros se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

- 5 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 54,0 g de la mezcla de monómeros (13,3 % en peso de anhídrido maleico 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 ($R_{OP}^{\circ} = 0\%$) y anhídrido maleico ($R_{AM} = 0\%$).

Selectividad	g/e	0,02
	e/f	0,36
C" Carbonato en %		24,9
B Doble enlace en %		6,1
peso molecular en g/mol	M _n	5657
polidispersidad		2,2
índice de OH en Mg _{KOH} /g		27,1
viscosidad en mPa·s		14'200
temperatura de transición vítrea en °C		41,9

- 10 Terpolímero 2-3: terpolimerización de óxido de propileno, 16,6 % en mol de anhídrido maleico 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.

- 15 [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 (26,2 % en peso de anhídrido maleico [que corresponde al 16,6 % 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 la 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 (26,2 % en peso de anhídrido maleico 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 ($R_{OP}^{\circ} = 0\%$) y anhídrido maleico ($R_{AM} = 0\%$).

Selectividad	g/e	0,02
	e/f	0,52
C" Carbonato en %		29,8
B Doble enlace en %		12,8
peso molecular en g/mol	M _n	4955
polidispersidad		2,1

índice de OH en Mg _{KOH} /g	25,6
viscosidad en mPa·s	29'200
temperatura de transición vítrea en °C	35,14

Ejemplo 1: terpolímero de bloque, obtenido mediante terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 4,1 % en mol de anhídrido maleico y CO₂, seguida de una terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 4,3 % en mol de alilglicidiléter y CO₂

5 [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]

- 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 (6,5 % en peso de anhídrido maleico [que corresponde al 4,1 % 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.

15 [Etapa de polimerización]

- 20 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 23,9 g de la mezcla de monómeros (6,5 % en peso de anhídrido maleico 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. Tras la adición de la mezcla de monómeros (6,5 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) se dosificaron 30 g de una segunda 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.

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

Selectividad	g/e	0,04
	e/f	0,48
C''' Carbonato en %		36,3
A' Doble enlace en %		1,8
B' Doble enlace en %		1,2
peso molecular en g/mol	M _n	5225
polidispersidad		1,4
índice de OH en Mg _{KOH} /g		24,8
viscosidad en mPa·s		22'000
temperatura de transición vítrea en °C		43,1

25

Ejemplo 2: terpolímero de bloque, obtenido mediante terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 8,4 % en mol de anhídrido maleico y CO₂, seguida de una terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 8,3 % en mol de alilglicidiléter y CO₂

[Primera etapa de activación]

- 30 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]

5 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 (13,3 % en peso de anhídrido maleico [que corresponde al 8,4 % 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 la mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

10 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 24,0 g de la mezcla de monómeros (13,3 % en peso de anhídrido maleico 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. Tras la adición de la mezcla de monómeros (13,3 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) se dosificaron 30 g de una segunda 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.

15 La mezcla resultante estaba libre de los monómeros usados óxido de propileno (R^{'''}_{OP} = 0 %), alilglicidiléter (R[']_{AGE} = 0 %) y anhídrido maleico (R[']_{AM} = 0 %).

Selectividad	g/e	0,04
	e/f	0,37
C ^{'''} Carbonato en %		27,2
A ['] Doble enlace en %		2,9
B ['] Doble enlace en %		3,3
peso molecular en g/mol	M _n	5113
polidispersidad		1,8
índice de OH en Mg _{KOH} /g		25,0
viscosidad en mPa·s		19'100
temperatura de transición vítrea en °C		45,2

20 Ejemplo 3: terpolímero de bloque, obtenido mediante terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 16,6 % en mol de anhídrido maleico y CO₂, seguida de una terpolimerización de una mezcla de óxido de propileno, 16,4 % en mol de alilglicidiléter 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.

25 [Segunda etapa de activación]

30 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 (26,2 % en peso de anhídrido maleico [que corresponde al 16,6 % 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 la mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

[Etapa de polimerización]

35 Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 23,8 g de la mezcla de monómeros (26,2 % en peso de anhídrido maleico 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. Tras la adición de la mezcla de monómeros (26,2 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) se dosificaron 30 g de una segunda 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 ($R''_{OP} = 0\%$), alilglicidiléter ($R'_{AGE} = 0\%$) y anhídrido maleico ($R'_{AM} = 0\%$).

selectividad	g/e	0,04
	e/f	0,56
C'''Carbonato en %		36,3
A'Doble enlace en %		6,9
B'Doble enlace en %		7,2
peso molecular en g/mol	M _n	4340
polidispersidad		3,4
índice de OH en Mg _{KOH} /g		24,3
viscosidad en mPa·s		17'000
temperatura de transición vítrea en °C		47,4

5

Ejemplo 4 (comp.): copolimerización de óxido de propileno y CO₂ sin adición de alilglicidiléter o anhídrido maleico

[Primera etapa de activación]

10 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]

15 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 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]

Tras enfriar hasta 100 °C se dosificaron otros 54,0 g de 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.

20 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
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
temperatura de transición vítrea en °C		54,4

Instrucciones generales para la reticulación radicalaria de los polietercarbonatopoliolios que contienen dobles enlaces pobres en electrones y ricos en electrones con iniciación redox

5 Una muestra de polietercarbonatopoliol (2 g de uno de los terpolímeros 1-1 a 1-6 o uno de los terpolímeros de bloque de ejemplo 1 - 3) se disolvió en cloruro de metileno y la solución se mezcló con peróxido de benzoílo (10 % en mol con respecto a los dobles enlaces contenidos en el polietercarbonatopoliol). El cloruro de metileno se separó a continuación por medio de un rotavapor.

Otra muestra de polietercarbonatopoliol (2 g) se disolvió en cloruro de metileno y la solución se mezcló con 4-dimetilaminobenzoato de etilo (10 % en mol con respecto a los dobles enlaces contenidos en el polietercarbonatopoliol). El cloruro de metileno se separó a continuación por medio de un rotavapor.

10 La reticulación radicalaria 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 (0,2 g) de los polietercarbonatopoliolios mezclados con peróxido de benzoílo y de los polietercarbonatopoliolios mezclados con 4-dimetilaminobenzoato de etilo 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 %. Durante 60 min se midió en intervalos de 10 s el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') eran de igual magnitud (G'/G''=1).

Ejemplo 5: mezcla de terpolímero, rico en electrones, 13,6 % en mol de AGE + terpolímero pobre en electrones, 12,8 % en mol de AM

20 Se mezclaron 0,2 g del terpolímero 1-3 que contiene 4-dimetilaminobenzoato de etilo con 0,2 g del terpolímero 2-3 que contiene peróxido de benzoílo.

Ejemplo 6 (comp.): terpolímero, rico en electrones, 13,6 % en mol de AGE

Se usaron 0,4 g del terpolímero 1-3 que contiene 4-dimetilaminobenzoato de etilo.

Ejemplo 7 (comp.): terpolímero, pobre en electrones, 12,8 % en mol de AM

Se usaron 0,4 g del terpolímero 2-3.

25 Tabla 1: resultados de la iniciación redox de mezclas de polietercarbonatopoliol

Ejemplo	Sistema	Tipo de los dobles enlaces	Densidad promedio de dobles enlaces	Tiempo hasta conseguir el punto de gelificación
5	Mezcla	rico en electrones + pobre en electrones	12 % en mol	20 min
6 (comp.)	terpolímero	rico en electrones	12 % en mol	> 60 min
7 (comp.)	terpolímero	pobre en electrones	12 % en mol	> 60 min
Comp.: ejemplo de comparación				

30 Los ejemplos 5 - 7 muestran que una reticulación radicalaria de una mezcla de polietercarbonatopoliolios con dobles enlaces pobres en electrones y ricos en electrones requiere un tiempo más corto hasta conseguir el curado de la mezcla (tiempo más corto hasta conseguir el punto de gelificación) que la reticulación de polietercarbonatopoliolios que contienen solo dobles enlaces ricos en electrones o solo dobles enlaces pobres en electrones.

Ejemplo 8: terpolímero de bloque, dobles enlaces ricos en electrones (6,9 % en mol de AGE) y pobres en electrones (7,2 % en mol de AM) en una molécula

Se usaron 0,4 g del polietercarbonatopoliol según el ejemplo 3.

Ejemplo 9 (comp.): terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de AGE

35 Se usaron 0,4 g del terpolímero 1-2.

Ejemplo 10 (comp.): terpolímero, pobre en electrones, 6,1 % en mol de AM

Se usaron 0,4 g del terpolímero 2-2.

Tabla 2: resultados de la iniciación redox de terpolímero (de bloque)-polietercarbonatopoliol

Ejemplo	Sistema	Tipo de los dobles enlaces	Densidad promedio de dobles enlaces	Tiempo hasta conseguir el punto de gelificación
8	terpolímero de bloque	rico en electrones + pobre en electrones	6 % en mol	5 min
9 (comp.)	terpolímero	rico en electrones + rico en electrones	6 % en mol	> 60 min
10 (comp.)	terpolímero	pobre en electrones + pobre en electrones	6 % en mol	> 60 min
Comp.: ejemplo de comparación				

5 Los ejemplos 8 - 10 muestran que una reticulación radicalaria de polietercarbonatopoliol con dobles enlaces pobres en electrones y ricos en electrones dentro de una molécula requiere un tiempo más corto hasta conseguir el curado (tiempo más corto hasta conseguir el punto de gelificación) que la reticulación de polietercarbonatopoliol con solo dobles enlaces ricos en electrones o solo pobres en electrones dentro de una molécula.

Instrucciones generales para la reticulación radicalaria de los polietercarbonatopoliol que contienen dobles enlaces pobres en electrones y ricos en electrones con radiación UV

10 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 los polietercarbonatopoliol mezclados con peróxido de benzoilo 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 con una intensidad de 22,7 W/cm². 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 60 min se midió en intervalos de 10 s el módulo de almacenamiento y pérdida. Con tiempos de reacción inferiores a 2 min se midió cuatro veces por segundo el módulo de almacenamiento y pérdida. Como punto de gelificación se seleccionó el momento en el que el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') eran de igual magnitud (G'/G''=1).

20 Ejemplo 11: mezcla de terpolímero, rico en electrones, 2,6 % en mol de AGE + terpolímero, pobre en electrones, 2,7 % en mol de AM

Se mezclaron 0,2 g del terpolímero 1-1 que contiene peróxido de benzoilo con 0,2 g del terpolímero 2-1 que contiene peróxido de benzoilo.

Ejemplo 12: mezcla de terpolímero, rico en electrones, 6,4 % en mol de AGE + terpolímero, pobre en electrones, 6,1 % en mol de AM

25 Se mezclaron 0,2 g del terpolímero 1-2 que contiene peróxido de benzoilo con 0,2 g del terpolímero 2-2 que contiene peróxido de benzoilo.

Ejemplo 13: mezcla de terpolímero, rico en electrones, 13,6 % en mol de AGE + terpolímero pobre en electrones, 12,8 % en mol de AM

30 Se mezclaron 0,2 g del terpolímero 1-3 que contiene peróxido de benzoilo con 0,2 g del terpolímero 2-3 que contiene peróxido de benzoilo.

Ejemplo 14: terpolímero de bloque, dobles enlaces ricos en electrones (1,8 % en mol de AGE) y pobres en electrones (1,2 % en mol de AM) en una molécula

Se usaron 0,4 g del polietercarbonatopoliol que contiene peróxido de benzoilo según el ejemplo 1.

35 Ejemplo 15: terpolímero de bloque, dobles enlaces ricos en electrones (2,9 % en mol de AGE) y pobres en electrones (3,3 % en mol de AM) en una molécula

Se usaron 0,4 g del polietercarbonatopoliol que contiene peróxido de benzoilo según el ejemplo 2.

Ejemplo 16: terpolímero de bloque, dobles enlaces ricos en electrones (6,9 % en mol de AGE) y pobres en electrones (7,2 % en mol de AM) en una molécula

Se usaron 0,4 g del polietercarbonatopoliol que contiene peróxido de benzoilo según el ejemplo 3.

Ejemplo 17 (comp.): terpolímero, rico en electrones, 13,6 % en mol de AGE

Se usaron 0,4 g del terpolímero 1-3 que contiene peróxido de benzoilo.

Ejemplo 18 (comp.): terpolímero, pobre en electrones, 12,8 % en mol de AM

Se usaron 0,4 g del terpolímero 2-3 que contiene peróxido de benzoilo.

5 Ejemplo 19 (comp.): copolímero, sin dobles enlaces

Se usaron 0,4 g del polietercarbonatopolio que contiene peróxido de benzoilo según el ejemplo 4.

Tabla 3: resultados de reticulación radicalaria iniciada por UV

Ejemplo	Sistema	Tipo de los dobles enlaces	Densidad promedio de dobles enlaces	Tiempo hasta conseguir el punto de gelificación
11	mezcla	rico en electrones + pobre en electrones	3 % en mol	8,5 min
12	mezcla	rico en electrones + pobre en electrones	6 % en mol	5,9 min
13	mezcla	rico en electrones + pobre en electrones	12 % en mol	3,9 min
14	terpolímero de bloque	rico en electrones + pobre en electrones	3 % en mol	7,3 min
15	terpolímero de bloque	rico en electrones + pobre en electrones	6 % en mol	2,9 min
16	terpolímero de bloque	rico en electrones + pobre en electrones	12 % en mol	1,0 min
17 (comp.)	terpolímero	rico en electrones	12 % en mol	> 60 min
18 (comp.)	terpolímero	pobre en electrones	12 % en mol	> 60 min
19 (comp.)	copolímero	sin dobles enlaces	---	> 60 min
Comp.: ejemplo de comparación				

10 La tabla muestra que los terpolímeros que contienen solo dobles enlaces ricos en electrones o dobles enlaces pobres en electrones curan mal. Las mezclas de polímeros pobres en electrones y ricos en electrones presentan tiempos cortos hasta conseguir el curado (tiempos cortos hasta conseguir el punto de gelificación), mientras que los copolímeros de bloque, que contienen dobles enlaces pobres en electrones y ricos en electrones, presentan tiempos especialmente cortos hasta conseguir el curado (tiempos especialmente cortos hasta conseguir el punto de gelificación).

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliol, en el que los polietercarbonatopoliol contienen dobles enlaces, que comprende las etapas:

(α) disponer un catalizador y:

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

(γ) dosificar dióxido de carbono, un epóxido, que no contiene ningún grupo insaturado, y al menos dos compuestos insaturados,

caracterizado porque

- 10 los compuestos insaturados dosificados en la etapa (γ) se seleccionan del grupo de los epóxidos insaturados y/o los anhídridos cíclicos insaturados, en donde

(γ 1) uno de los compuestos insaturados comprende un doble enlace que comprende al menos un sustituyente seleccionado del grupo de $-OX^1$, $-OCOX^1$, $-X^1$, $-CH_2OX^1$ y/o $-CH=CHX^1$ y en donde X^1 en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida;

- 15 (γ 2) y otro de los compuestos insaturados comprende un doble enlace que comprende al menos un sustituyente seleccionado del grupo de $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-COH$, $-COX^2$, $-COOX^2$, $-C\equiv N$ y/o $-NO_2$ o es un anhídrido insaturado, sustituido o no sustituido cíclico de un ácido dicarboxílico orgánico y en donde X^2 en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida

20 y en el que además para el caso de que en la etapa (α) no se haya dispuesto ningún compuesto iniciador con funcionalidad H, la etapa (γ) comprende la dosificación de un compuesto iniciador con funcionalidad H.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa (β) entre la etapa (α) y etapa (γ):

(β) dosificar al menos un epóxido.

- 25 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador es un catalizador DMC.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto insaturado de acuerdo con (γ 2) es un anhídrido cíclico insaturado con un doble enlace adyacente a un grupo carbonilo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto insaturado de acuerdo con (γ 2) es un epóxido insaturado seleccionado del grupo de los ésteres glicídlicos de ácidos α,β -insaturados.

- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura en la etapa (γ) es mayor de o igual a 60 °C y es menor de o igual a 150 °C.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto insaturado de acuerdo con (γ 1) se selecciona del grupo que comprende alilglicidiléter, óxido de vinilciclohexeno, monoepóxido de ciclooctadieno, monoepóxido de dodecatrieno, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno, óxido de limoneno, monoepóxido de 1,4-divinilbenceno, monoepóxido de 1,3-divinilbenceno, ésteres glicídlicos de ácidos grasos insaturados y/o grasas y aceites parcialmente epoxidados.

- 35 8. Polietercarbonatopoliol que presenta grupos insaturados, que puede prepararse según un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores.

9. Polietercarbonatopoliol según la reivindicación 8, en el que la relación molar de los dobles enlaces con sustituyentes de acuerdo con (γ 1) con respecto a dobles enlaces con sustituyentes de acuerdo con (γ 2), incluyendo las unidades estructurales que proceden de anhídridos cíclicos en el polímero, es menor de o igual a 3:1 y es mayor de o igual a 1:3.

- 40 10. Polietercarbonatopoliol según una de las reivindicaciones 8-9, en el que la temperatura de transición vítrea del polietercarbonatopoliol con grupos insaturados es mayor de o igual a -60 °C y es menor de o igual a 80 °C.

11. Procedimiento para la reticulación de polietercarbonatopoliol que contienen grupos insaturados, en el que los grupos insaturados comprenden:

- 45 (δ 1) dobles enlaces que comprenden al menos un sustituyente seleccionado del grupo de $-OX^1$, $-OCOX^1$, $-X^1$, $-CH_2OX^1$ y/o $-CH=CHX^1$ y en donde X^1 en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida;

y

($\delta 2$) dobles enlaces que comprenden al menos un sustituyente seleccionado del grupo de - F, -Cl, -Br, -I, -COH, -COX², -COOX², -C \equiv N y/o -NO₂ y en donde X² en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida

5

y los polietercarbonatopolioles se llevan a reacción entre sí con adición de un iniciador seleccionado del grupo de los fotoiniciadores, peróxidos activados con metal y/o iniciadores redox.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que se reticula una mezcla de polietercarbonatopolioles que comprenden dobles enlaces de acuerdo con ($\delta 1$) y de polietercarbonatopolioles que comprenden dobles enlaces de acuerdo con ($\delta 2$).

10

13. Polietercarbonato reticulado, que puede prepararse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 11-12.

14. Uso de polietercarbonatos reticulados según la reivindicación 13 como cauchos, masas de obturación, adhesivos, lacas o cuerpos moldeados durómeros.

15

15. Composición, que comprende:

- un primer polietercarbonatopoliol que contiene dobles enlaces, en el que los dobles enlaces comprenden un sustituyente, que se selecciona del grupo de -OX¹, - OCOX¹, -X¹, -CH₂OX¹ y/o -CH=CHX¹ y en el que X¹ en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida; y

20

- un segundo polietercarbonatopoliol que contiene dobles enlaces, en el que los dobles enlaces comprenden un sustituyente, que se selecciona del grupo de -F, -Cl, -Br, -I, -COH, -COX², -COOX², -C \equiv N y/o -NO₂ y en el que X² en cada caso representa alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido o una cadena de metileno sustituida o no sustituida.