

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 266**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2012** **PCT/EP2012/074985**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013** **WO13087582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2012** **E 12798740 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018** **EP 2791205**

54 Título: **Procedimiento para producir poliolesterestercarbonatos**

30 Prioridad:

16.12.2011 EP 11194163

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

08.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GÜRTLER, CHRISTOPH;
MÜLLER, THOMAS, ERNST;
KERMAGORET, ANTHONY;
DIENES, YVONNE;
BARRUET, JULIEN;
WOLF, AUREL y
GRASSER, STEFAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 699 266 T3

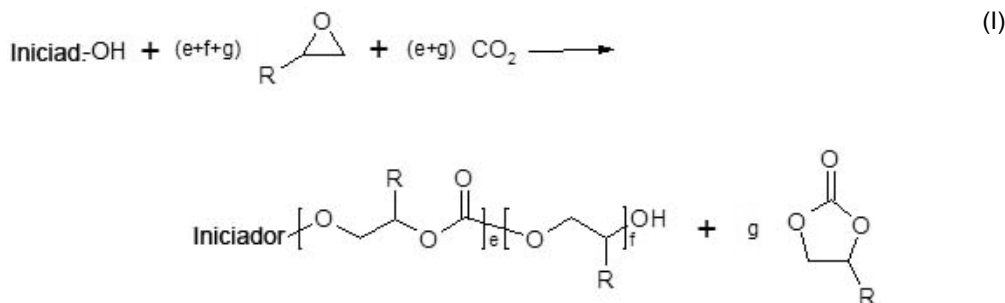
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir polioleterestercarbonatos

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar polioleterestercarbonatos por la adición catalítica de dióxido de carbono, óxido de alquileo y anhídridos cíclicos sobre sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (CMD).

La preparación de polioletercarbonatos por reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("iniciadores") ha sido objeto de estudios intensivos durante más de 40 años (p. ej., Inoue et al., Copolymerization of Carbon Dioxide and Alkylenoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción se muestra de forma esquemática en el esquema (I), donde R es un radical orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, cada uno de los cuales puede contener además heteroátomos, por ejemplo O, S, Si, etc., y donde e y f son cada uno un número entero, y donde el producto mostrado en ese esquema (I) para el polioletercarbonato debería entenderse simplemente de tal forma que los bloques con la estructura que se muestra están presentes en principio en el polioletercarbonato obtenido, pero que la secuencia, el número y la longitud de los bloques y la funcionalidad OH del iniciador pueden variar, y no queda restringido al polioletercarbonato mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es muy ventajosa desde el punto de vista medioambiental, ya que esta reacción constituye la conversión de un gas de efecto invernadero tal como el CO₂ en un polímero. Otro producto que se forma aquí como subproducto no deseado es el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo, cuando R = CH₃, carbonato de propileno).



En el contexto de la presente invención, activación se refiere a una etapa en la que se añade una parte de compuesto de óxido de alquileo, opcionalmente en presencia de CO₂ y/o un compuesto iniciador con funcionalidad H, al catalizador de CMD y después se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo y una reacción química exotérmica posterior hace que se observe un desprendimiento de calor que puede dar lugar a un máximo de temperatura ("punto caliente"), y la conversión de óxido de alquileo y, opcionalmente, CO₂ puede hacer que se observe una caída de presión en el reactor. Opcionalmente, la parte de compuesto de óxido de alquileo se puede añadir en una pluralidad de etapas individuales, en cuyo caso, en general, se espera que se produzca un desprendimiento de calor cada vez. La etapa de procedimiento de la activación comprende el periodo desde el comienzo de la adición de la parte de compuesto de óxido de alquileo; la adición de una parte del compuesto de óxido de alquileo en una pluralidad de etapas individuales, la etapa de procedimiento de la activación comprende todos los periodos durante los que se han añadido las partes del compuesto de óxido de alquileo, opcionalmente en presencia de CO₂, por etapas hasta el final del desprendimiento de calor después de la adición de la última parte del compuesto de óxido de alquileo. En general, la etapa de activación puede ir precedida de una etapa para secar el catalizador de CMD y, opcionalmente, el compuesto iniciador con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida, opcionalmente con el paso de un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

El documento EP-A 2 287 226 divulga la copolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y dióxido de carbono en presencia de catalizadores de cianuro metálico doble, donde, opcionalmente, también es posible añadir a la polimerización otros monómeros, por ejemplo, anhídridos.

Liu Y. et al., "Synthesis, characterization and hydrolysis of an aliphatic polycarbonate", POLYMER, vol. 47, 2006, páginas 8453 – 8461 divulga la terpolimerización de óxido de propileno, dióxido de carbono y anhídrido maleico sobre complejos bimetálicos con soporte polimérico. Sin embargo, no se usan compuestos iniciadores con funcionalidad H y catalizadores de CMD.

En la base de datos Caplus (Online) Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, EE. UU.; 15. de noviembre de 2011, Dong Xu et al., "Study on synthesis of a novel polyester polyol" se divulga la preparación de polioleterésteres terminados con hidroxilos por copolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y dióxido de carbono en presencia de catalizadores de cianuro metálico doble. Dong Xu et al., no obstante, no divulgan la activación del catalizador de CMD en presencia de un anhídrido cíclico.

El documento WO-A 2011/089120 divulga la copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono en presencia de catalizadores de cianuro metálico doble, donde se puede activar el catalizador de cianuro metálico

doble en un procedimiento de varias fases. Sin embargo, no se divulga la adición de anhídridos en las etapas de activación.

El documento US 6 713 599 B1 divulga la copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono en presencia de catalizadores de cianuro metálico doble.

5 El documento EP-A 0 222 453 divulga un procedimiento para preparar policarbonatos a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono, con el uso de un sistema catalizador compuesto por un catalizador de CMD y un cocatalizador tal como sulfato de cinc. Esta polimerización se inicia al poner en contacto una parte del óxido de alquileo con el sistema catalizador una vez. Únicamente después de eso, se dosifican simultáneamente la cantidad residual de óxido de alquileo y el dióxido de carbono. La cantidad del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo en
10 relación con el compuesto iniciador con funcionalidad H, como se especifica en el documento EP-A 0 222 453 para la etapa de activación de los ejemplos 1 a 7, es alta y tiene la desventaja de que esto constituye cierto riesgo de seguridad para aplicaciones a escala industrial, debido a la alta exotermia de la homopolimerización de compuestos de óxido de alquileo.

15 El documento WO-A 2003/029325 divulga un procedimiento para preparar polioletercarbonatos alifáticos de alto peso molecular (peso molecular promedio en peso mayor de 30.000 g/mol), en el que se usa un catalizador del grupo que consiste en carboxilato de cinc y compuestos de cianuro multimetálico, catalizador que es anhídrido y que en primer lugar se pone en contacto con al menos una parte del dióxido de carbono antes de añadir el óxido de alquileo. Las presiones finales de CO₂ de hasta 14.700 kPa (150 bar) plantean grandes exigencias para el reactor y en cuestiones de seguridad. Incluso la presión excesivamente alta de 14.700 kPa (150 bar) dio lugar a la
20 incorporación de tan solo aproximadamente el 33 % en peso de CO₂ hasta un máximo del 42 % en peso de CO₂ en el polímero. Los ejemplos detallados describen el uso de un disolvente (tolueno) que es necesario retirar de nuevo por medios térmicos después de la reacción, lo que conduce a un aumento de los requisitos de tiempo y costes. Además, los polímeros, con una polidispersión de 2,7 o más, tienen una distribución de masa molar muy amplia.

25 Por lo tanto, era un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar polioleterestercarbonatos que tuviera una selectividad favorable (es decir, una relación baja de carbonato cíclico y polioleterestercarbonato). En un modo de realización preferente de la invención, también se quiere lograr al mismo tiempo incorporar un alto contenido en CO₂ en el polímero.

Ahora se ha descubierto que, sorprendentemente, el objetivo de la invención se logra mediante un procedimiento para preparar polioleterestercarbonatos por la adición catalítica de dióxido de carbono, óxidos de alquileo y
30 anhídridos cíclicos sobre una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (CMD), en el que, preferentemente, en una primera etapa, se cargan inicialmente el catalizador de CMD y al menos una sustancia iniciadora con funcionalidad H y, en una segunda etapa, por la adición de óxido de alquileo, CO₂ y un catalizador del grupo que consiste en carboxilato de cinc y compuestos de cianuro multimetálico, catalizador que es anhídrido y que en primer lugar se pone en contacto con al menos una parte del
35 dióxido de carbono antes de añadir el óxido de alquileo. Las presiones finales de CO₂ de hasta 150 bar plantean grandes exigencias para el reactor y en cuestiones de seguridad. Incluso la presión excesivamente alta de 150 bar dio lugar a la incorporación de tan solo aproximadamente el 33 % en peso de CO₂ hasta un máximo del 42 % en peso de CO₂ en el polímero. Los ejemplos detallados describen el uso de un disolvente (tolueno) que es necesario retirar de nuevo por medios térmicos después de la reacción, lo que conduce a un aumento de los requisitos de
40 tiempo y costes. Además, los polímeros, con una falta de uniformidad o polidispersión de 2,7 o más, tienen una distribución de masa molar muy amplia.

45 Por lo tanto, era un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar polioleterestercarbonatos que tuviera una selectividad favorable (es decir, una relación baja de carbonato cíclico y polioleterestercarbonato). En un modo de realización preferente de la invención, también se quiere lograr al mismo tiempo incorporar un alto contenido en CO₂ en el polímero.

Ahora se ha descubierto que, sorprendentemente, el objetivo de la invención se logra mediante un procedimiento para preparar polioleterestercarbonatos por la adición catalítica de dióxido de carbono, óxidos de alquileo y
50 anhídridos cíclicos sobre una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (CMD), en el que, preferentemente, en una primera etapa, se cargan inicialmente el catalizador de CMD y al menos una sustancia iniciadora con funcionalidad H y, en una segunda etapa, se activa el catalizador de CMD por la adición de óxido de alquileo, CO₂ y, opcionalmente, anhídrido cíclico, y, en una tercera etapa [fase de polimerización], se añaden los monómeros de óxido de alquileo, anhídrido cíclico y CO₂. La invención proporciona además polioleterestercarbonatos que se pueden obtener por el procedimiento de acuerdo con la invención.

55 Un modo de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención para preparar polioleterestercarbonatos a partir de uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileo, dióxido de carbono y uno o más anhídridos cíclicos en presencia de un catalizador de CMD se caracteriza por que

60 (α) inicialmente, se carga la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y se retiran el agua y/u otros compuestos volátiles por temperatura elevada y/o presión reducida [primera fase de activación], con la adición del catalizador de CMD a la sustancia iniciadora con

funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después de la primera fase de activación,

(β) se añade una parte (basada en la cantidad total de óxidos de alquileño usada en las etapas (β) y (γ)) de uno o más óxidos de alquileño y, opcionalmente, una parte (basada en la cantidad total de anhídridos cíclicos usada en las etapas (β) y (γ)) de uno o más anhídridos cíclicos, a la mezcla resultante de la etapa (α) [segunda fase de activación], donde esta adición de una parte de óxido de alquileño, opcionalmente, se puede efectuar en presencia de CO₂ y/o gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón), y donde la etapa (β) también se pueden efectuar más de una vez,

(γ) se dosifican uno o más óxidos de alquileño, uno o más anhídridos cíclicos y dióxido de carbono de forma constante en la mezcla resultante de la etapa (β) [fase de polimerización], donde los óxidos de alquileño y/o anhídridos cíclicos usados para la terpolimerización son iguales o diferentes de los óxidos de alquileño y/o anhídridos cíclicos usados en la etapa (β).

Etapas (α):

La adición de los componentes individuales de la etapa (α) se puede efectuar simultáneamente o de forma sucesiva en cualquier secuencia; preferentemente, en la etapa (α), al inicio, se carga en primer lugar el catalizador de CMD y se añade el compuesto iniciador con funcionalidad H simultáneamente o con posterioridad.

Un modo de realización preferente proporciona un procedimiento en el que en la etapa (α),

(α1) al inicio, se carga un reactor con el catalizador de CMD y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H,

(α2) se hace pasar un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o un gas noble tal como argón), una mezcla de gas inerte y dióxido de carbono o dióxido de carbono a través del reactor a una temperatura de 50 a 200 °C, preferentemente de 80 a 160 °C, más presión ecológica de 125 a 135 °C, y, al mismo tiempo, se establece una presión reducida (en términos absolutos) de 0,98 kPa (10 mbar) a 78,4 kPa (800 mbar), preferentemente de 3,92 kPa (40 mbar) a 19,6 kPa (200 mbar), en el reactor al retirar el gas inerte o el dióxido de carbono (por ejemplo, con una bomba) [primera fase de activación].

Otro modo de realización preferente proporciona un procedimiento en el que en la etapa (α),

(α1) al inicio, se carga el compuesto iniciador con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H, opcionalmente en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón), en una atmósfera de mezcla de gas inerte y dióxido de carbono o en una atmósfera de dióxido de carbono puro, más preferentemente en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón) y

(α2) se introduce un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o un gas noble tal como argón), una mezcla de gas inerte y dióxido de carbono o dióxido de carbono, más preferentemente un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón), en la mezcla resultante de catalizador de CMD y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H a una temperatura de 50 a 200 °C, preferentemente de 80 a 160 °C, más presión ecológica de 125 a 135 °C, y, al mismo tiempo, se establece una presión reducida (en términos absolutos) de 0,98 kPa (10 mbar) a 78,4 kPa (800 mbar), preferentemente de 3,92 kPa (40 mbar) a 19,6 kPa (200 mbar), en el reactor al retirar el gas inerte o el dióxido de carbono (por ejemplo, con una bomba) [primera fase de activación],

donde el catalizador de cianuro metálico doble se añade a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa (α1) o inmediatamente después, en la etapa (α2).

El catalizador de CMD se puede añadir en forma sólida o como una suspensión en un compuesto iniciador con funcionalidad H. Si el catalizador de CMD se añade como suspensión, preferentemente, esta se añade en la etapa (α1) a los uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H.

Etapas (β):

La etapa de la segunda fase de activación (etapa (β)) se puede efectuar en presencia de CO₂ y/o un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón). Por ejemplo, la etapa (β) se efectúa en una atmósfera de mezcla de gas inerte y dióxido de carbono (por ejemplo, una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono o de argón y dióxido de carbono) o en una atmósfera de dióxido de carbono, más preferentemente en una atmósfera de dióxido de carbono. En principio, el establecimiento de una atmósfera de mezcla de gas inerte y dióxido de carbono (por ejemplo, una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono o una mezcla de argón y dióxido de carbono) o de una atmósfera de dióxido de carbono y la adición dosificada de uno o más óxidos de alquileño, se pueden efectuar de diferentes maneras. Preferentemente, la presión de entrada se establece mediante la introducción de dióxido de carbono, donde la presión (en términos absolutos) es de 0,98 kPa (10 mbar) a 9800 kPa (100 bar), preferentemente de 9,8 kPa (100 mbar) a 4900 kPa (50 bar) y de forma especialmente preferente de 49 kPa (500 mbar) a 4900 kPa (50 bar). El comienzo de la adición dosificada del óxido de alquileño se puede efectuar a vacío o a una presión de entrada escogida previamente. Preferentemente, la presión total (en términos absolutos) de la atmósfera de mezcla de gas inerte y dióxido de carbono (por ejemplo, una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono o una mezcla de argón y

dióxido de carbono) o de una atmósfera de dióxido de carbono y cualquier óxido de alquileño fijada en la etapa (β) está en un intervalo de desde 0,98 kPa (10 mbar) hasta 9800 kPa (100 bar), preferentemente de 9,8 kPa (100 mbar) a 4900 kPa (50 bar) y más preferentemente de 49 kPa (500 mbar) a 4900 kPa (50 bar). Opcionalmente, durante o después de la adición dosificada del óxido de alquileño, se reajusta la presión con la introducción de más dióxido de carbono, donde la presión (en términos absolutos) es de 0,98 kPa (10 mbar) a 9800 kPa (100 bar), preferentemente de 9,8 kPa (100 mbar) a 4900 kPa (50 bar) y más preferentemente de 49 kPa (500 mbar) a 4900 kPa (50 bar).

En un modo de realización preferente, la cantidad de uno o más óxidos de alquileño usada en la activación en la etapa (β) es del 0,1 al 25,0 % en peso, preferentemente del 1,0 al 20,0 % en peso, de forma especialmente preferente del 2,0 al 16,0 % en peso (basado en la cantidad de compuesto iniciador usada en la etapa (α)). El óxido de alquileño se puede añadir en una etapa o por etapas en dos o más partes.

En un modo de realización particularmente preferente de la invención, en la activación en la etapa (β), se añade una parte (basada en la cantidad total de anhídridos cíclicos usada en las etapas (β) y (μ)) de uno o más anhídridos cíclicos a la mezcla resultante de la etapa (α) [segunda fase de activación], donde esta adición de una parte de óxido de alquileño, opcionalmente, se puede efectuar en presencia de CO₂ y/o gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón), y donde la etapa (β) también se pueden efectuar más de una vez. Los anhídridos cíclicos y los óxidos de alquileño se usan en la activación en la etapa (β) en proporciones molares de 1:2 a 1:100, preferentemente de 1:5 a 1:50, de forma especialmente preferente en proporciones molares de 1:5 a 1:25. El anhídrido cíclico se puede añadir en una etapa o por etapas en dos o más partes. Preferentemente, el catalizador de CMD se usa en una cantidad tal que el contenido en catalizador de CMD en el polioleterestercarbonato resultante sea de 10 a 10.000 ppm, de forma especialmente preferente de 20 a 5.000 ppm y lo más preferentemente de 50 a 500 ppm.

En la segunda etapa de activación, se añaden el óxido de alquileño y, opcionalmente, el anhídrido cíclico, por ejemplo, en una parte o en un plazo de 1 a 15 minutos, preferentemente de 5 a 10 minutos. Preferentemente, la duración de la segunda etapa de activación es de 15 a 240 minutos, más preferentemente de 20 a 60 minutos.

Etapas (γ):

La adición dosificada de uno o más óxidos de alquileño, uno o más anhídridos cíclicos y el dióxido de carbono se puede hacer de forma simultánea, alterna o secuencial, donde la cantidad total de dióxido de carbono se puede añadir de una vez o dosificada a lo largo del tiempo de reacción. Durante la adición del óxido de alquileño y el anhídrido cíclico es posible aumentar o reducir la presión de CO₂ de forma gradual o por etapas o dejarla constante. Preferentemente, la presión total se mantiene constante durante la reacción mediante la adición dosificada de más dióxido de carbono. La adición dosificada de uno o más óxidos de alquileño, uno o más anhídridos cíclicos y/o el CO₂ se efectúa de forma simultánea, alterna o secuencial con respecto a la adición dosificada de dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileño y/o el anhídrido cíclico a una velocidad de dosificación constante, o aumentar o reducir la velocidad de dosificación gradualmente o por etapas, o añadir el óxido de alquileño y/o el anhídrido cíclico en partes. Preferentemente, el óxido de alquileño y el anhídrido cíclico se añaden a la mezcla de reacción a una velocidad de dosificación constante. Si se usan una pluralidad de óxidos de alquileño para la síntesis de los polioleterestercarbonatos, los óxidos de alquileño se pueden dosificar de forma individual o como una mezcla. Si se usan una pluralidad de anhídridos cíclicos para la síntesis de los polioleterestercarbonatos, los anhídridos cíclicos se pueden dosificar de forma individual o como una mezcla. La adición dosificada de los óxidos de alquileño y/o de los anhídridos cíclicos se puede efectuar de forma simultánea, alterna o secuencial, cada uno por medio de puntos de dosificación independientes (puntos de adición) o por medio de uno o más puntos de adición, en cuyo caso los óxidos de alquileño y/o los anhídridos cíclicos se pueden dosificar de forma individual o como una mezcla. También es posible dosificar uno o más óxidos de alquileño como una mezcla con uno o más anhídridos cíclicos. En un modo de realización preferente, el anhídrido cíclico se dosifica como una solución en uno o más óxidos de alquileño. En un modo de realización preferente, la relación entre la cantidad de anhídrido cíclico y de uno o más óxidos de alquileño usada en la polimerización en la etapa (γ) es de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:5 a 1:50, más preferentemente de 1:5 a 1:25. Por medio de la manera y/o la secuencia de la adición dosificada de los óxidos de alquileño, los anhídridos cíclicos y/o el dióxido de carbono, es posible sintetizar polioleterestercarbonatos aleatorios, alternos, de bloque o en gradiente.

Preferentemente, se usa un exceso de dióxido de carbono, basado en la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporada en el polioleterestercarbonato, ya que un exceso de dióxido de carbono es ventajoso debido a la baja reactividad del dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono se puede fijar por medio de la presión total en las correspondientes condiciones de reacción. Se ha descubierto que una presión total ventajosa (en términos absolutos) para la copolimerización para la preparación de los polioleterestercarbonatos se encuentra en el intervalo de desde 0,98 hasta 11760 kPa (0,01 a 120 bar), preferentemente de 9,8 a 10780 kPa (0,1 a 110 bar), más preferentemente desde 98 hasta 9800 kPa (1 a 100 bar). Es posible introducir el dióxido de carbono de forma continua o discontinua. Esto depende de la rapidez con la que se consuman los óxidos de alquileño y el CO₂ y de si el producto debería contener o no bloques de poliéter sin CO₂ o bloques con un contenido en CO₂ diferente. La cantidad de dióxido de carbono (registrada como presión) puede variar del mismo modo durante el curso de la adición de los óxidos de alquileño. De acuerdo con las condiciones de reacción seleccionadas, es posible introducir el CO₂ en el reactor en estado gaseoso, líquido o supercrítico. El CO₂ también se puede añadir al reactor en forma sólida y convertirse después, en las condiciones de reacción seleccionadas, al estado gaseoso, disuelto, líquido y/o

supercrítico.

En la etapa (γ), se puede introducir el dióxido de carbono en la mezcla, por ejemplo,

- (i) burbujeando la mezcla de reacción en el reactor desde la parte inferior,
- (ii) usando un agitador de eje hueco,
- 5 (iii) con la combinación de los procedimientos de dosificación de acuerdo con (i) y (ii) y/o
- (iv) burbujeando a través de la superficie del líquido con el uso de unidades de agitación en varios niveles.

La etapa (γ) se lleva a cabo, por ejemplo, a temperaturas de 60 a 150 °C, preferentemente desde 80 hasta 120 °C, lo más preferentemente desde 90 hasta 110 °C. Si se fijan temperaturas inferiores a 60 °C, la reacción se detiene. A temperaturas superiores a 150 °C, la cantidad de subproductos no deseados aumenta de forma significativa.

- 10 Preferentemente, el burbujeo de la mezcla de reacción en el reactor de acuerdo con (i) se efectúa por medio de un anillo de burbujeo, una boquilla de burbujeo o por medio de un tubo de entrada de gas. Preferentemente, el anillo de burbujeo es un montaje anular o dos o más montajes anulares de boquillas de burbujeo, preferentemente dispuestos en la base del reactor y/o en la pared lateral del reactor.

- 15 Preferentemente, el agitador de eje hueco de acuerdo con (ii) es un agitador en el que el gas se introduce en la mezcla de reacción a través de un eje hueco del agitador. El giro del agitador en la mezcla de reacción (es decir, durante el curso de la mezcla) da lugar a una presión reducida al final de la pala del agitador conectada al eje hueco, de tal modo que se succiona la fase gaseosa (que contiene CO₂ y todo el óxido de alquileno no consumido) del espacio con gas por encima de la mezcla de reacción y se hace pasar a través del eje hueco del agitador hacia la mezcla de reacción.

- 20 El burbujeo de la mezcla de reacción de acuerdo con (i), (ii), (iii) o (iv) se puede efectuar con dióxido de carbono recién dosificado en cada caso y/o se puede combinar con la succión del gas del espacio con gas por encima de la mezcla de reacción y la posterior recompresión del gas. Por ejemplo, el gas succionado del espacio con gas por encima de la mezcla de reacción y comprimido, opcionalmente mezclado con dióxido de carbono recién introducido y/u óxido de alquileno, se introduce en la mezcla de reacción de acuerdo con (i), (ii), (iii) y/o (iv). Preferentemente, la
- 25 caída de presión que se produce por la incorporación del dióxido de carbono, el anhídrido cíclico y el óxido de alquileno en el producto de reacción en la terpolimerización se equilibra por medio de dióxido de carbono recién dosificado.

- La introducción del óxido de alquileno se puede efectuar por separado o junto con el CO₂, bien a través de la superficie del líquido o directamente en la fase líquida. Preferentemente, el óxido de alquileno se introduce
- 30 directamente en la fase líquida, ya que esto tiene la ventaja de que el óxido de alquileno introducido se mezcla rápido con la fase líquida y, de este modo, se evitan picos de concentración locales de óxido de alquileno. La introducción en la fase líquida se puede efectuar a través de uno o más tubos de entrada, una o más boquillas o uno o más montajes anulares de varios puntos de dosificación, que, preferentemente, están dispuestos en la base del reactor y/o en la pared lateral del reactor.

- 35 Las tres etapas (α), (β) y (γ) se pueden realizar en el mismo reactor o se puede realizar cada una por separado en reactores diferentes. Son tipos de reactores particularmente preferentes los depósitos con agitación, los reactores tubulares y los reactores de recirculación. Si las etapas de reacción (α), (β) y (γ) se realizan en reactores diferentes, se puede usar un tipo de reactor diferente para cada etapa.

- Se pueden preparar poliolesterestercarbonatos en un depósito con agitación, en cuyo caso el depósito con agitación, de acuerdo con el diseño y el modo de funcionamiento, se enfría por medio de la cubierta del reactor, con superficies
- 40 refrigerantes internas y/o con superficies refrigerantes dentro de un sistema de circulación con bombeo. Tanto en la aplicación semidiscontinua, en la que se retira el producto únicamente después de que termine la reacción, y en la aplicación continua, en la que se retira el producto de forma continua, se deberá prestar especial atención a la velocidad de dosificación del óxido de alquileno y los anhídridos cíclicos. Esta debería fijarse de tal modo que, a
- 45 pesar de la acción inhibidora del dióxido de carbono, los óxidos de alquileno y los anhídridos cíclicos se agoten lo suficientemente rápido. Preferentemente, la concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la segunda fase de activación (etapa β) es de > 0 al 100 % en peso, de forma especialmente preferente de > 0 al 50 % en peso, lo más preferentemente de > 0 al 20 % en peso (basado en cada caso en el peso de la mezcla de reacción). Preferentemente, la concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la
- 50 reacción (etapa γ) es de > 0 al 40 % en peso, de forma especialmente preferente de > 0 al 25 % en peso, lo más preferentemente de > 0 al 15 % en peso (basado en cada caso en el peso de la mezcla de reacción).

- Otro posible modo de realización en un depósito con agitación (discontinuo) para la copolimerización (etapa γ) se caracteriza por que también se dosifican de forma continua uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H
- 55 en el reactor durante la reacción. En el caso de que el procedimiento se realice con un funcionamiento semidiscontinuo, preferentemente, la cantidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican de forma continua en el reactor durante la reacción es de al menos 20 equivalentes de % en mol, más preferentemente de 70 a 95 equivalentes de % en mol (basado en cada caso en la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H). En el caso de que el procedimiento se realice de forma continua, preferentemente,
- 60 la cantidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican de forma continua en el reactor durante la reacción es de al menos 80 equivalentes de % en mol, más preferentemente de 95 a 99,9 equivalentes de % en mol (basado en cada caso en la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H).

En un modo de realización preferente, se hace reaccionar adicionalmente la mezcla de catalizador e iniciador activada de acuerdo con las etapas (α) y (β) con óxidos de alquileno y dióxido de carbono en el mismo reactor. En

otro modo de realización preferente, se hace reaccionar adicionalmente la mezcla de catalizador e iniciador activada de acuerdo con las etapas (α) y (β) con óxidos de alquileo y dióxido de carbono en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un depósito con agitación, un reactor tubular o un reactor de recirculación). En otro modo de realización preferente, se hace reaccionar la mezcla de catalizador e iniciador preparada de acuerdo con la etapa (α) con óxidos de alquileo, anhídridos cíclicos y dióxido de carbono de acuerdo con las etapas (β) y (γ) en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un depósito con agitación, un reactor tubular o un reactor de recirculación).

Cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular, se bombean de forma continua la mezcla de catalizador e iniciador preparada de acuerdo con la etapa (α) o la mezcla de catalizador e iniciador activada de acuerdo con las etapas (α) y (β) y, opcionalmente, otros iniciadores y óxidos de alquileo, anhídridos cíclicos y dióxido de carbono a través de un tubo. Cuando se usa una mezcla de catalizador e iniciador preparada de acuerdo con la etapa (α), la segunda fase de activación de acuerdo con la etapa (β) se efectúa 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 correactivos varían en función del polímero deseado. En un modo de realización preferente, se dosifica dióxido de carbono, en este caso en forma líquida o supercrítica, con el fin de permitir una miscibilidad óptima de los componentes. El dióxido de carbono se puede introducir en el reactor a la entrada del reactor y/o a través de puntos de dosificación dispuestos a lo largo del reactor. Se puede introducir una parte de los óxidos de alquileo o los anhídridos cíclicos en la entrada del reactor. Preferentemente, la cantidad restante de los óxidos de alquileo o de los anhídridos cíclicos se introduce en el reactor a través de una pluralidad de puntos de dosificación dispuestos a lo largo del reactor. De forma ventajosa, se instalan elementos mezcladores para mezclar mejor los correactivos, como los que vende, por ejemplo, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos mezcladores e intercambiadores de calor que mejoran simultáneamente la mezcla y la retirada de calor. Preferentemente, los elementos mezcladores mezclan el CO₂, el anhídrido cíclico y/o el óxido de alquileo que se han dosificado con la mezcla de reacción. En un modo de realización alternativo, se mezclan entre sí elementos de la mezcla de reacción de volumen diferente.

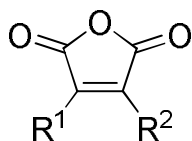
Asimismo, para la preparación de poliolesterestercarbonatos se pueden usar reactores de recirculación. Por lo general, incluyen reactores con reciclaje de material interno y/o externo (opcionalmente con superficie de intercambio de calor dispuestas en el sistema de circulación), por ejemplo, un reactor de recirculación a chorro o un reactor de recirculación de Venturi, que también pueden funcionar en modo continuo, o un reactor tubular diseñado en forma de circuito con aparatos adecuados para la circulación de la mezcla de reacción, o un circuito de varios reactores tubulares conectados en serie o una pluralidad de depósitos con agitación conectados en serie.

Con el fin de conseguir una conversión completa, con frecuencia, el aparato de reacción en el que se realiza la etapa (γ) está conectado antes de otro depósito con agitación o un tubo ("tubo retardado") en el que se consumen las concentraciones residuales de óxidos de alquileo libres presentes después de la reacción. Preferentemente, la presión en este reactor posterior es la misma presión que la del aparato de reacción en el que se realiza la etapa de reacción (γ). Sin embargo, en el reactor posterior también se puede seleccionar una presión más alta o más baja. En otro modo de realización preferente, el dióxido de carbono, después de la etapa de reacción (γ), se libera total o parcialmente y se hace funcionar el reactor posterior a presión estándar o a una presión ligeramente elevada. Preferentemente, la temperatura en el reactor posterior es de 10 a 150 °C y más preferentemente de 20 a 100 °C. Al final del tiempo posterior a la reacción o a la salida del reactor posterior, la mezcla de reacción contiene, preferentemente, menos del 0,05 % en peso de óxido de alquileo. Preferentemente, el tiempo posterior a la reacción o el tiempo de residencia en el reactor posterior es de 10 min a 24 h, de forma especialmente preferente de 10 min a 3 h.

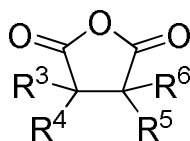
Preferentemente, los poliolesterestercarbonatos obtenidos de acuerdo con la invención tienen una funcionalidad OH (es decir, una cantidad promedio de grupos OH por molécula) de al menos 0,8, preferentemente de 1 a 8, más preferentemente de 1 a 6 y lo más preferentemente de 2 a 4. Preferentemente, el peso molecular de los poliolesterestercarbonatos obtenidos es de al menos 400, más preferentemente de 400 a 1.000.000 g/mol y lo más preferentemente de 500 a 60.000 g/mol.

En general, para el procedimiento de acuerdo con la invención, es posible usar **óxidos de alquileo** (epóxidos) que tengan de 2-45 átomos de carbono. Los óxidos de alquileo que tienen de 2-45 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poliepoxydadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C1-C24 de ácidos grasos epoxidados, epíclorohidrina, glicidol y derivados del glicidol, por ejemplo, éter metil glicídico, éter etil glicídico, éter 2-etilhexil glicídico, éter alil glicídico, metacrilato de glicidilo y alquiloxisilanos epoxi funcionales, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, los óxidos de alquileo usados son óxido de etileno y/u óxido de propileno, especialmente óxido de propileno.

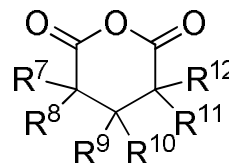
Preferentemente, los **anhídridos cíclicos** usados son compuestos de fórmula (II), (III) o (IV)



(II)



(III)



(IV)

donde

R1 y R2 son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C1-C22, alquenilo C1-C22 o arilo C6-C18, o R1 y R2 pueden ser cada uno miembros de un sistema policíclico o un anillo de 4 a 7 miembros, formando R1 y R2 juntos, preferentemente, un anillo benceno,

R3, R4, R5 y R6 son cada uno hidrógeno, alquilo C1-C22, alquenilo C1-C22 o arilo C6-C18 o pueden ser cada uno miembros de un sistema policíclico o un anillo de 4 a 7 miembros y

R7, R8, R9, R10, R11 y R12 son cada uno hidrógeno, alquilo C1-C22, alquenilo C1-C22 o arilo C6-C18 o pueden ser cada uno miembros de un sistema policíclico o un anillo de 4 a 7 miembros,

donde los compuestos de fórmula (II) y (III) y (IV) también pueden estar sustituidos con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi.

En el contexto de las invenciones, los anhídridos cíclicos son también preferentemente anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido difénico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido norbornenodioico y productos de cloración de los mismos, 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 y anhídrido alilnorbornenodioico.

Los **compuestos iniciadores con funcionalidad H** (iniciadores) adecuados usados pueden ser compuestos con átomos de hidrógeno activos con respecto a la alcoxilación. Son grupos que tienen átomos de hidrógeno y son activos con respecto a la alcoxilación, por ejemplo, -OH, -NH2 (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO2H, preferentemente -OH y -NH2, de forma especialmente preferente -OH. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas son, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en alcoholes mono- o polihídricos, aminas polifuncionales, tioles polihídricos, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polioléteres, poliolésteres, poliolesteréteres, polioletercarbonatos, poliolcarbonatos, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo, los productos llamados Jeffamines® de Huntsman, por ejemplo, D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o los productos correspondientes de BASF, por ejemplo, las polieteraminas D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (p. ej., poliTHF® de BASF, por ejemplo poliTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranaminas (el producto de BASF politetrahidrofuranamina 1700), tiopoliéteres, poliolacrilatos, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de aceite de ricino, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos de ácidos grasos modificados químicamente ésteres de alquilo C1-C24 de ácidos grasos que contienen un promedio de al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, los ésteres de alquilo C1-C24 de ácidos grasos que contienen un promedio de al menos 2 grupos OH por molécula son productos comerciales tales como Lupranol Balance® (de BASF AG), los productos Merginol® (de Hobum Oleochemicals GmbH), los productos Sovermol® (de Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y los productos Soyol®TM (de USSC Co.).

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

Los alcoholes polihídricos adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, los alcoholes dihidricos (por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentantandiol, metilpentanodioles (por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis(hidroximetil)ciclohexanos (por ejemplo, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trihidricos (por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes

tetrahídricos (por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, especialmente aceite de ricino), y todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con diferentes cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se pueden seleccionar de entre las clase de sustancias de los poliolésteres, especialmente los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de desde 100 hasta 4000 g/mol. Se da preferencia a poliolésteres formados por repetición de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con una proporción del 35 al 100 % de unidades de óxido de propileno, más preferentemente con una proporción del 50 al 100 % de unidades de óxido de propileno. Pueden ser copolímeros aleatorios copolímeros en gradiente, copolímeros alternos o copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Son poliolésteres adecuados formados por repetición de unidades de óxido de propileno y/u óxido de etileno, por ejemplo, el Desmophen®, Acclaim®, Arcol®, Baycoll®, Bayfill®, Bayflex®, Baygal®, PET® y poliolésteres de Bayer MaterialScience AG (por ejemplo, Desmophen® 3600Z, Desmophen® 1900U, Acclaim® poliol 2200, Acclaim® poliol 4000I, Arcol® poliol 1004, Arcol® poliol 1010, Arcol® poliol 1030, Arcol® poliol 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; son homo-poli(óxidos de propileno), por ejemplo, las marcas Pluriol® P de BASF SE; son copolímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno adecuados, por ejemplo, las marcas Pluronic® PE o Pluriol® RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se pueden seleccionar de entre las clase de sustancias de los poliolésteres, especialmente los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de desde 200 hasta 4500 g/mol. Los poliolésteres usados son poliésteres al menos difuncionales. Preferentemente, los poliolésteres consisten en unidades alternas de ácido y alcohol. Los componentes de ácido usados son, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adipico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Los componentes de alcohol usados son, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si los componentes de alcohol usados son poliolésteres dihidricos o polihídricos, el resultados con poliolesteréteres que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de los poliolestercarbonatos. Se da preferencia al uso de poliolésteres con Mn = de 150 a 2000 g/mol para la preparación de los poliolesteréteres.

Además, las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas puede ser diolpolicarbonatos, especialmente los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de desde 150 hasta 4500 g/mol, preferentemente de 500 a 2500, que se preparan, por ejemplo, por reacción de fosgeno, dimetilcarbonato, dietilcarbonato o difenilcarbonato y alcoholes difuncionales o poliolésteres o poliolésteres. Se pueden encontrar ejemplos de policarbonatos, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, los diolpolicarbonatos usados pueden ser los productos Desmophen® C de Bayer MaterialScience AG, por ejemplo, Desmophen® C 1100 o Desmophen® C 2200.

En otro modo de realización de la invención, es posible usar poliolestercarbonatos y/o poliolesterestercarbonatos como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Más en particular, se usan los poliolesterestercarbonatos que se pueden obtener por el procedimiento de acuerdo con la invención descrita en el presente documento. Con este fin, estos poliolesterestercarbonatos usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan en una etapa de reacción independiente de antemano.

Por lo general, las sustancias iniciadoras con funcionalidad H tienen una funcionalidad OH (es decir, el número de átomos de hidrógeno activos con respecto a la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6 y más preferentemente de 2 a 4. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se usan individualmente o como una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Son sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes los alcoholes de fórmula general (V)



donde x es un número de desde 1 hasta 20, preferentemente un número par de desde 2 hasta 20. Son ejemplos de alcoholes de fórmula (V) el etilenglicol, el 1,4-butanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,8-octanodiol, el 1,10-decanodiol y el 1,12-dodecanodiol. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son el neopentilglicol, el trimetilolpropano, el glicerol, el pentaeritritol, los productos de reacción de los alcoholes de fórmula (V) con ϵ -caprolactona, por ejemplo, productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, productos de reacción de glicerol con ϵ -caprolactona y productos de reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona. Se da preferencia además al uso como compuestos iniciadores con funcionalidad H de agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y poliolésteres formados por repetición de unidades de poli(óxido de alquilenos).

Más preferentemente, las sustancias iniciadoras con funcionalidad H son uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, poliolésteres di- y trifuncionales, donde el polioléster se ha formado a partir de un compuesto iniciador con di- o trifuncionalidad H y óxido de propileno o un compuesto iniciador con di- o trifuncionalidad H, óxido de propileno y óxido de etileno. Preferentemente, los poliolésteres tienen una funcionalidad OH de 2 a 4 y un peso molecular Mn en el intervalo de desde 62 hasta 4500 g/mol y, especialmente, un peso molecular Mn en el intervalo de desde 62 hasta 3000 g/mol.

En principio, se conocen **catalizadores de cianuro metálico doble (CMD)** para su uso en la homopolimerización de óxidos de alquileo de la técnica anterior (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores de CMD, que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy intensa y permiten la preparación de polioletercarbonatos a concentraciones de catalizador muy bajas. Un ejemplo típico es el de los catalizadores de CMD altamente activos que se describen en el documento EP-A 700 949 y que contienen, además de un compuesto de cianuro metálico doble (p. ej., hexacianocobaltato(III) de cinc) y un ligando complejo orgánico (p. ej., *terc*-butanol), un poliéter que tiene un peso molecular promedio en número mayor de 500 g/mol.

Preferentemente, los catalizadores de CMD de la invención se obtienen

(a) en la primera etapa, al hacer reaccionar una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o más ligandos complejos orgánicos, por ejemplo, de un éter o un alcohol,

(b) en la segunda etapa, al retirar el sólido de la suspensión obtenido a partir de (i) por técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración),

(c) con un lavado opcional en la tercera etapa del sólido aislado con una solución acuosa de un ligando complejo orgánico (por ejemplo, resuspendiéndolo y, opcionalmente, aislándolo de nuevo por filtración o centrifugación),

(d) con el secado posterior del sólido obtenido, opcionalmente después de su pulverización, a temperaturas por lo general de 20 a 120 °C y a presiones por lo general de 9,8 Pa (0,1 mbar) a presión estándar (99,27 kPa [1013 mbar]),

y con la adición, en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro metálico doble (segunda etapa), de uno o más ligandos complejos orgánicos, preferentemente en exceso (basado en el compuesto de cianuro metálico doble) y, opcionalmente, de otros componentes formadores de complejos.

Los compuestos de cianuro metálico doble presentes en los catalizadores de CMD de 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, basado en la sal de cianuro metálico, por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y después se añade dimetoxietano (*glyme*) o *terc*-butanol (preferentemente en exceso, basado en el hexacianocobaltato de cinc) a la suspensión formada.

Preferentemente, las sales metálicas adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro metálico doble tienen la fórmula general (VI)



donde

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

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

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

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

o las sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (VII)



donde

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

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

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

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

o las sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (VIII)



donde

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

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

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

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

o las sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (IX)



donde

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

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

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

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

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

Preferentemente, las sales de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro metálico doble tienen la fórmula general (VI)



donde

M' se selecciona de entre uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) y V(V); preferentemente, M' es uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),

Y se selecciona de entre uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en metales alcalinos (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metales alcalinotérreos (es decir, Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

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

a, b y c son números enteros, donde los valores de a, b y c se escogen para que den la neutralidad electrónica de la sal de cianuro metálico; preferentemente, a es 1, 2, 3 o 4; preferentemente, b es 4, 5 o 6; preferentemente, c tiene un valor de 0.

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

Los compuestos de cianuro metálico doble preferentes presentes en los catalizadores de CMD de la invención son los compuestos de fórmula general (XI)



en la que M es como se define en las fórmulas de (VI) a (IX) y

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

x, x', y y z son valores enteros y se escogen para que den la neutralidad electrónica del compuesto de cianuro metálico doble.

Preferentemente,

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

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

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

Son ejemplos de compuestos de cianuro metálico doble adecuados a) el hexacianocobaltato(III) de cinc, el hexacianoiridato(III) de cinc, el hexacianoferrato(III) de cinc y el hexacianocobaltato(III) de cobalto(II). Se pueden encontrar otros ejemplos de compuestos de cianuro metálico doble adecuados, por ejemplo, en el documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29-66). Se da particular preferencia al uso de hexacianocobaltato(III) de cinc.

Los ligandos complejos orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de CMD se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase en especial la columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US

3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086). Por ejemplo, los ligandos complejos orgánicos usados son compuestos orgánicos solubles en agua que tienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro metálico doble. Son ligandos complejos orgánicos preferentes los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, los éteres, los ésteres, las amidas, las ureas, los nitrilos, los sulfuros y mezclas de los mismos. Son ligandos complejos orgánicos particularmente preferentes los éteres alifáticos (tales como el dimetoxietano), los alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como el etanol, el isopropanol, el n-butanol, el isobutanol, el sec-butanol, el *terc*-butanol, el 2-metil-3-buten-2-ol y el 2-metil-3-butin-2-ol), los compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como grupos hidroxilo alifáticos (por ejemplo, éter mono-*terc*-butílico de etilenglicol, éter mono-*terc*-butílico de dietilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol y 3-metil-3-oxetanometanol). Los ligandos complejos orgánicos más preferentes se seleccionan de entre uno o más compuestos del grupo que consiste en dimetoxietano, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, éter mono-*terc*-butílico de etilenglicol y 3-metil-3-oxetanometanol.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que el objetivo indicado anteriormente se consigue de manera particularmente ventajosa por un procedimiento para preparar poliolesterestercarbonatos por la adición catalítica de dióxido de carbono, óxidos de alquileo y anhídridos cíclicos sobre una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de cianuro metálico doble, catalizador de cianuro metálico doble que contiene al menos un alcohol insaturado (es decir, un alcohol que contiene al menos un C=C o un enlace C≡C) como ligandos complejos orgánicos.

Por tanto, un modo de realización preferente de la presente invención es un procedimiento para preparar poliolesterestercarbonatos por la adición catalítica de dióxido de carbono, óxidos de alquileo y anhídridos cíclicos sobre una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de CMD, caracterizado por que el catalizador de CMD se prepara haciendo reaccionar una solución acuosa de una sal metálica sin cianuro con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o más ligandos complejos orgánicos que se originan a partir de la clase de los alcoholes insaturados, alcoholes insaturados que, preferentemente, están presentes en la solución acuosa de la sal metálica sin cianuro, en la solución acuosa de la sal de cianuro metálico o en ambas soluciones acuosas.

En el contexto de la presente invención, son alcoholes insaturados, por ejemplo, los de fórmula $(R^1)(R^2)(R^3)C(OH)$, donde R^1 es un grupo hidrocarbilo de 2 a 20 átomos de carbono que tiene al menos un C=C y/o al menos un grupo C≡C, y donde, preferentemente, uno de los átomos de carbono del C=C o del grupo C≡C está enlazado al carbono que lleva unido el grupo hidroxilo, y donde uno o más átomos de hidrógeno del grupo hidrocarbilo se pueden reemplazar con átomos distintos de carbono o hidrógeno, y R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{20} (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo), cicloalquilo de C_3 a C_{12} , fenilo o un grupo hidrocarbilo de 2 a 20 átomos de carbono que tiene al menos un C=C y/o al menos un grupo C≡C, donde, preferentemente, uno de los átomos de carbono del C=C o del grupo C≡C está enlazado con el carbono que lleva unido el grupo hidroxilo, donde uno o más átomos de hidrógeno de cada grupo hidrocarbilo se pueden reemplazar con átomos distintos de carbono o hidrógeno.

Los alcoholes insaturados preferentes el 3-buten-1-ol, el 3-butin-1-ol, el 2-propen-1-ol, el 2-propin-1-ol, el 2-metil-3-buten-2-ol, el 2-metil-3-butin-2-ol, el 3-buten-1-ol, el 3-butin-1-ol, el 3-metil-1-penten-3-ol y el 3-metil-1-pentin-3-ol. También es posible en este caso que uno o más de los átomos de hidrógeno de los alcoholes insaturados se reemplacen con átomos de halógeno (F, Cl, Br, I). Son alcoholes insaturados particularmente preferentes el 2-metil-3-buten-2-ol, el 2-metil-3-butin-2-ol y el 3-metil-1-pentin-3-ol. El más preferente es el 3-metil-1-pentin-3-ol.

Opcionalmente, en la preparación de los catalizadores de CMD de la invención, se usan uno o más componentes formadores de complejos de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliésteres de alquilenglicolsorbitano, poliéteres de alquilenglicolglicidilo, poli(acrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), poliétervinilmetilos, poliéterviniletilos, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), poli(vinil metil cetona), poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietil celulosa y poliacetales, o de los éteres de glicidilo, glucósidos, ésteres carboxílicos de alcoholes polihídricos, sales o ácidos gálicos, ésteres o amidas de los mismos, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres carboxílicos α , β -insaturados o compuestos iónicos tensioactivos o activos en interfaces.

Preferentemente, en la preparación de los catalizadores de CMD de la invención, en la primera etapa, las soluciones acuosas de la sal metálica (p. ej., cloruro de cinc), usada en un exceso estequiométrico (al menos el 50 % en mol) basado en la sal de cianuro metálico, es decir, al menos una relación molar de sal metálica y sal de cianuro metálico de 2,25:1,00, y de la sal de cianuro metálico (p. ej., hexacianocobaltato de potasio) se convierten en presencia del ligando complejo orgánico (p. ej., *terc*-butanol), formando una suspensión que comprende el compuesto de cianuro metálico doble (p. ej., hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y los ligandos complejos orgánicos. Este ligando complejo orgánico puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro metálico doble. Se ha descubierto que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico y los ligandos complejos orgánicos con agitación enérgica. Opcionalmente, la suspensión

formada en la primera etapa se trata después con otro componente formador de complejos. Preferentemente, este componente formador de complejos se usa en una mezcla con agua y ligando complejo orgánico. Un procedimiento preferente para realizar la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) se efectúa usando una boquilla mezcladora, más preferentemente usando un dispersor de chorro, como se describe, por ejemplo, en el documento WO-A 01/39883.

En la segunda etapa, se aísla el sólido (es decir, el precursor del catalizador de la invención) de la suspensión por técnicas conocidas, tales como centrifugación o filtración.

En una variante de ejecución preferente, el sólido aislado se lava posteriormente en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando complejo orgánico (por ejemplo, por resuspensión y posterior reasiamiento por filtración o centrifugación). De esta manera es posible retirar del catalizador de la invención, por ejemplo, subproductos solubles en agua tales como el cloruro de potasio. Preferentemente, la cantidad de ligando complejo orgánico en la solución acuosa de lavado es de entre el 40 y el 80 % en peso, basado en la solución total.

Opcionalmente, en la tercera etapa, se añade más componente formador de complejos a la solución acuosa de lavado, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5 % en peso, basado en la solución total.

Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, en una primera etapa de lavado (iii-1), se usa para lavar una solución acuosa del ligando complejo orgánico (por ejemplo, por resuspensión y posterior reasiamiento por filtración o centrifugación), para retirar de esta manera del catalizador de la invención, por ejemplo, subproductos solubles en agua tales como cloruro de potasio. De forma especialmente preferente, en la primera etapa de lavado, la cantidad de ligando complejo orgánico en la solución acuosa de lavado es de entre el 40 y el 80 % en peso, basado en la solución total. En las otras etapas de lavado (iii-2), o se repite la primera etapa de lavado una vez o más de una vez, preferentemente de una a tres veces, o, preferentemente, se usa como solución de lavado una solución no acuosa, por ejemplo, una mezcla o solución de ligandos complejos orgánicos y otros componentes formadores de complejos (preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5 % en peso, basado en la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (iii-2)), para lavar el sólido una vez o más de una vez, preferentemente de una a tres veces.

A continuación, el sólido aislado y opcionalmente lavado, opcionalmente después de su pulverización, se seca temperaturas por lo general de 20 a 120 °C y a presiones por lo general de 9,8 Pa (0,1 mbar) a presión estándar (99,27 kPa [1013 mbar]).

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

Los polioleterestercarbonatos que se pueden obtener por el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden procesar sin dificultad, especialmente por reacción con di- y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, especialmente para dar espumas flexibles de poliuretano, espumas rígidas de poliuretano, elastómeros de poliuretano o recubrimientos de poliuretano. Para las aplicaciones de poliuretano, es preferible usar polioleterestercarbonatos basados en un compuesto iniciador con funcionalidad H que tenga una funcionalidad de al menos 2. Además, los polioleterestercarbonatos que se pueden obtener por el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar en aplicaciones tales como formulaciones de composiciones de lavado y limpieza, fluidos para perforaciones, aditivos para combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de procesamiento para fabricación de papel o textil, o formulaciones cosméticas. El experto en la técnica es consciente de que, en función del campo de uso correspondiente, los polioleterestercarbonatos que se van a usar deben satisfacer determinadas propiedades del material, por ejemplo, el peso molecular, la viscosidad, la funcionalidad y/o el número de hidroxilos.

Ejemplos

Sustancia iniciadora con funcionalidad H (iniciador) usada:

PET-1 poliioxipropileno difuncional con un número de OH de 112 mg_{KOH}/g

Epóxidos usados:

OP óxido de propileno
OE óxido de estireno

Anhídridos usados:

AM anhídrido maleico
AF anhídrido ftálico

Catalizadores de CMD usados:

CMD-1 Este catalizador de CMD se preparó de acuerdo con el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994.

CMD-SiO₂ El catalizador de CMD-SiO₂ se preparó de acuerdo con Green Chemistry 14 (2012) 1168 usando 24 µl de solución acuosa de HCl (0,001 M).

CMD-TiO₂ El catalizador de CMD-TiO₂ se preparó de la manera correspondiente al catalizador de CMD-SiO₂, excepto porque se reemplazó el ortosilicato de tetraetilato con una cantidad equimolar de etóxido de

titanio(IV).

CMD-2 El catalizador de CMD se preparó con un aparato de acuerdo con la fig. 4 del documento WO-A 01/39883.

En un reactor de recirculación que contenía un dispersor de chorro de acuerdo con la fig. 2 del documento WO-A 01/39883 con un orificio (diámetro de 0,7 mm), se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de 3-metil-1-pentin-3-ol a 50 °C. Con este fin, se dosificó una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La caída de presión en el dispersor de chorro fue de 245 kPa (2,5 bar). Posteriormente, se hizo circular la dispersión formada a 50 °C y con una caída de presión en el dispersor de chorro de 245 kPa (2,5 bar), durante 60 min. Después de esto, se dosificó una mezcla de 5,7 g de 3-metil-1-pentin-3-ol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y entonces se hizo circular la dispersión a 50 °C y con una caída de presión en el dispersor de chorro de 247 kPa (2,5 bar) durante 80 min. Se filtraron 230 g de la dispersión obtenida en un filtro de succión presurizado con una superficie de filtro de 20 cm³, y después se lavaron con una mezcla de 82 g de 3-metil-1-pentin-3-ol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. La torta de filtración lavada se exprimió mecánicamente entre dos tiras de papel de filtro y, por último, se secó a 60 °C a vacío elevado aproximadamente a 4,9 kPa (0,05 bar) (absoluto) durante 2 h.

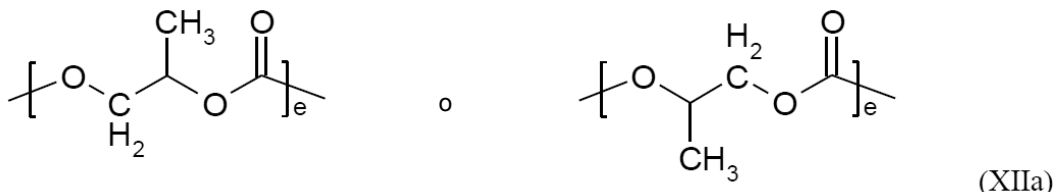
Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor a presión Parr de 300 ml. El reactor a presión usado en los ejemplos tenía una altura (interna) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa eléctrica (potencia de calefacción máxima de 510 vatios). La refrigeración a contracorriente consistía en un tubo sumergido de 6 mm de diámetro externo que se había doblado con forma de U y que se proyectaba en el reactor hasta 5 mm por encima de la base, y a través del que fluía agua de refrigeración a aproximadamente 10 °C. El flujo de agua se encendía y apagaba por medio de una válvula magnética. Además, el reactor estaba equipado con un tubo de entrada y un sensor térmico de 1,6 mm de diámetro, que se proyectaba en el reactor hasta 3 mm por encima de la base.

La potencia de calefacción de la camisa calefactora eléctrica durante la activación [primera fase de activación] era, como promedio, aproximadamente el 20 % de la potencia de calefacción máxima. Como consecuencia de la regulación, la potencia de calefacción variaba ± 5 % de la potencia de calefacción máxima. Se produjo un desprendimiento de calor elevado en el reactor, provocado por la conversión rápida del óxido de alquileno durante la activación del catalizador [segunda fase de activación], que se observó por medio de una salida de calor reducida de la camisa de calefacción, con la refrigeración a contracorriente encendida y, en algunos casos, con un aumento de la temperatura en el reactor. La aparición del desprendimiento de calor en el reactor, provocada por la conversión continua del óxido de alquileno durante la reacción [fase de polimerización], dio lugar a la bajada de la salida de la camisa de calefacción hasta aproximadamente el 8 % de la potencia de calefacción máxima. Como consecuencia de la regulación, la potencia de calefacción variaba ± 5 % de la potencia de calefacción máxima.

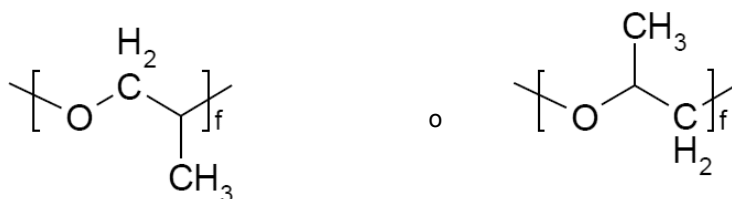
Preferentemente, el agitador para burbujear usado en los ejemplos, era un agitador de eje hueco en el que el gas se introducía en la mezcla de reacción a través de un eje hueco del agitador. El cuerpo del agitador montado sobre el eje hueco tenía cuatro brazos y un diámetro de 35 mm y una altura de 14 mm. En el extremo de cada brazo se montaron dos salidas de gas que tenían un diámetro de 3 mm. El giro del agitador daba lugar a una presión reducida tal que se succionaba el gas presente por encima de la mezcla de reacción (CO₂ y posiblemente óxido de alquileno) y se introducía a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. La abreviatura rpm se refiere al número de revoluciones por minuto del agitador.

El agitador impulsor usado en algunos ejemplos era una turbina de palas inclinadas en la que había un total de dos niveles de agitación, cada uno con cuatro paletas agitadoras (45°) con un diámetro de 35 mm y una altura de 10 mm, montados a una distancia de 7 mm en el eje del agitador.

a) La terpolimerización del óxido de propileno, los anhídridos y el CO₂ no sólo dio lugar al carbonato de propileno cíclico, sino también al poliolestercarbonato que contenía en primer lugar las unidades de policarbonato mostradas en la fórmula (XIIa)



y en segundo lugar las unidades de poliéter mostradas en la fórmula (XIIb)



(XIIb).

Se caracterizó la mezcla de reacción por espectroscopía de RMN de ^1H y cromatografía de permeación en gel. La relación entre la cantidad de carbonato de propileno cíclico y poliolesterestercarbonato (selectividad; relación g/e) y la proporción de monómeros sin convertir (óxido de propileno, R_{OP} , anhídrido maleico, R_{AM} en % en mol) se determinaron por medio de espectroscopía de RMN de ^1H . Con este fin, se disolvió una muestra de cada

mezcla de reacción obtenida después de la reacción en cloroformo deuterado y se analizó en un espectrómetro de Bruker (AV400, 400 MHz). Posteriormente, se diluyó la mezcla de reacción con diclorometano (20 ml) y se hizo pasar la solución a través de un evaporador de película descendente. La solución (0,1 kg en 3 h) discurrió hacia abajo por la pared interna de un tubo de 70 mm de diámetro y 200 mm de longitud que se había calentado desde el exterior hasta 120 °C, durante lo cual se distribuyó la mezcla de reacción de forma homogénea como una película fina sobre la pared interna del evaporador de película descendente en cada caso con tres rodillos de 10 mm de diámetro que giraban a una velocidad de 250 rpm. Dentro del tubo, se usó una bomba para establecer una presión de 294 Pa (3 mbar). La mezcla de reacción que se había purificado para eliminar de ella los constituyentes volátiles (epóxidos sin convertir, carbonato cíclico, disolvente) se recogió en un receptor en el extremo inferior del tubo calentado.

La relación molar de grupos carbonato y grupos éter en el poliolesterestercarbonato (relación e/f) y la proporción molar de anhídrido incorporado en el polímero se determinaron por medio de espectroscopía de RMN de ^1H . Con este fin, se disolvió una muestra de cada mezcla de reacción purificada en cloroformo deuterado y se analizó en un espectrómetro de Bruker (AV400, 400 MHz).

Las resonancias relevantes del espectro de RMN de ^1H (con relación al TMS = 0 ppm), que se usaron para la integración, son las siguientes:

I1: 1,10-1,17: grupo metilo de las unidades de poliéter; el área de resonancia corresponde a tres átomos de hidrógeno

I2: 1,25-1,34: grupo metilo de las unidades de policarbonato; el área de resonancia corresponde a tres átomos de hidrógeno

I3: 1,45-1,48: grupo metilo del carbonato cíclico; el área de resonancia corresponde a tres átomos de hidrógeno

I4: 2,95-3,00: grupo CH del óxido de propileno sin reaccionar, libre; el área de resonancia corresponde a un átomo de hidrógeno

I5: 6,22-6,29: grupo CH del doble enlace obtenido en el polímero por medio de la incorporación de anhídrido maleico; el área de resonancia corresponde a dos átomos de hidrógeno

I6: 7,05: grupo CH del anhídrido maleico sin reaccionar, libre; el área de resonancia corresponde a dos átomos de hidrógeno

Las cifras indicadas son la relación molar entre la cantidad de carbonato de propileno cíclico y las unidades de carbonato del poliolesterestercarbonato (selectividad g/e) y la relación molar entre los grupos carbonato y los grupos éter del poliolesterestercarbonato (e/f), y también las proporciones de óxido de propileno (en % en mol) y anhídrido maleico (en % en mol) sin convertir.

Teniendo en cuenta las intensidades relativas, se calcularon los valores como se indica a continuación:

Relación molar entre la cantidad de carbonato de propileno cíclico y unidades de carbonato del poliolesterestercarbonato (selectividad g/e):

$$g/e = I3 / I2 \quad (\text{XIII})$$

Relación molar entre grupos carbonato y grupos éter del poliolesterestercarbonato (e/f):

$$e/f = I2 / I1 \quad (\text{XIV})$$

La proporción de unidades de carbonato en las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato:

$$A_{\text{carbonato}} = [(I2/3) / ((I1/3) + (I2/3) + (I5/2))] \times 100 \% \quad (\text{XV})$$

La proporción de dobles enlaces que son consecuencia de la incorporación del anhídrido maleico en las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato:

$$A_{\text{doble enlace}} = [(I5/2) / ((I1/3) + (I2/3) + (I5/2))] \times 100 \% \quad (\text{XVI})$$

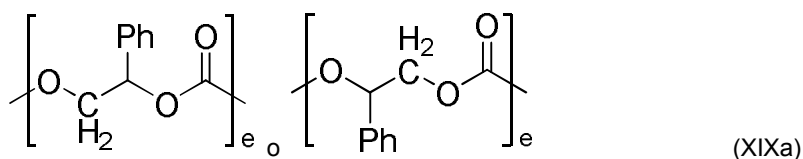
La proporción molar de óxido de propileno sin convertir (R_{OP} en % en mol) basada en la suma total de la cantidad de óxido de propileno usada en la activación y la copolimerización, calculada por la fórmula:

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

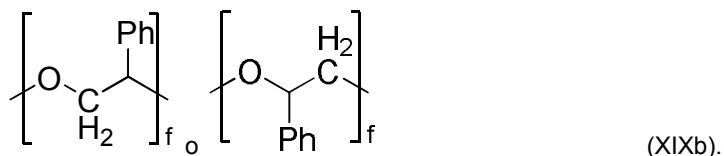
La proporción molar de anhídrido maleico sin convertir (R_{AM} en % en mol) basada en la suma total de la cantidad de anhídrido maleico usada en la activación y la copolimerización, calculada por la fórmula:

$$R_{AM} = [I6 / (I5 + I6)] \times 100 \% \quad (XVIII)$$

b) La terpolimerización del óxido de estireno, los anhídridos y el CO_2 no sólo dio lugar al carbonato de estireno cíclico, sino también al poliolesterestercarbonato que contenía en primer lugar las unidades de policarbonato mostradas en la fórmula (XIXa)



y en segundo lugar las unidades de poliéter mostradas en la fórmula (XIXb)



Las resonancias relevantes del espectro de RMN de 1H (con relación al TMS = 0 ppm), que se usaron para la integración, son las siguientes:

- I7: 4,8: grupo metino de las unidades de poliéter; el área de resonancia corresponde a un átomo de hidrógeno
- I8: 6,2: grupo metino de las unidades de policarbonato; el área de resonancia corresponde a un átomo de hidrógeno
- I9: 5,3: grupo metino de las unidades de poliéster adyacentes al grupo de anhídrido ftálico incorporado en el polímero; el área de resonancia corresponde a un átomo de hidrógeno
- I10: 5,7: grupo metino del carbonato de estireno cíclico; el área de resonancia corresponde a un átomo de hidrógeno
- I11: 2,8: grupo CH del óxido de estireno sin reaccionar, libre; el área de resonancia corresponde a un átomo de hidrógeno
- I12: 7,68: grupo CH aromático de los anillos de benceno obtenidos en el polímero por medio de la incorporación de anhídrido ftálico; el área de resonancia corresponde a dos átomos de hidrógeno
- I13: 7,99: grupo CH aromático del anhídrido ftálico sin reaccionar, libre; el área de resonancia corresponde a dos átomos de hidrógeno

Las cifras indicadas son la relación molar entre la cantidad de carbonato de estireno cíclico (4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona) y las unidades de carbonato del poliolesterestercarbonato (selectividad g/e) y la relación molar entre los grupos carbonato y los grupos éter del poliolesterestercarbonato (e/f), y también las proporciones de óxido de estireno (en % en mol) y anhídrido ftálico (en % en mol) sin convertir.

Teniendo en cuenta las intensidades relativas, se calcularon los valores como se indica a continuación:

Relación molar entre la cantidad de carbonato de estireno cíclico y unidades de carbonato del poliolesterestercarbonato (selectividad g/e):

$$g'/e' = I10 / I8 \quad (XX)$$

Relación molar entre grupos carbonato y grupos éter del poliolesterestercarbonato (e'/f):

$$e'/f' = I8 / I7 \quad (XXI)$$

La proporción de unidades de carbonato en las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato:

$$A_{\text{carbonato}}' = [I8 / (I7 + I8 + I9)] \times 100 \% \quad (XXII)$$

La proporción molar de óxido de estireno sin convertir (R_{OE} en % en mol) basada en la suma total de la cantidad de óxido de estireno usada en la activación y la copolimerización, calculada por la fórmula:

$$R_{OE} = [I11 / (I7 + I8 + I9)] \times 100 \% \quad (XXIII)$$

La proporción molar de anhídrido ftálico sin convertir (R_{AF} en % en mol) basada en la suma total de la cantidad de anhídrido ftálico usada en la activación y la copolimerización, calculada por la fórmula:

$$R_{AF} = [I13 / (I12 + I13)] \times 100 \% \quad (XXIV)$$

5 El peso molecular promedio en número M_n y el peso molecular promedio en peso M_w de los poliolesterestercarbonatos formados se determinaron por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se siguió el procedimiento de la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, parte 1 - Tetrahydrofurano como eluyente" (Sistema de CPG de seguridad del servicio de polímeros PSS, caudal de 1,0 ml/min; columnas: 2×PSS SDV lineal M, 8×300 mm, 5 µm; detector RID). Para el calibrado se usaron muestras de poliestireno de masa molar conocida. Se calculó la polidispersión como la relación M_w/M_n .

10 Se determinó el número de OH (número de hidroxilos) sobre la base de la norma DIN 53240-2, excepto por el uso de *N*-metilpirrolidona en lugar del THF/diclorometano como disolvente. Para la valoración se usó una solución 0,5 molar de KOH etanólico (reconocimiento del punto final por medio de potenciometría). La sustancia de prueba usada fue aceite de ricino con un número de OH certificado. La indicación de la unidad en "mg_{KOH}/g" se refiere a mg[KOH]/g[poliolesterestercarbonato].

15 **Ejemplo 1 (terpolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y CO₂)**

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-1 (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 2,0 g de una mezcla de monómeros (6,5 % en peso de anhídrido maleico [correspondiente al 4,1 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (800 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 2,0 g de una mezcla de monómeros una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de 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) usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante no tenía los monómeros de óxido de propileno y anhídrido maleico usados.

La selectividad g/e fue de 0,05.

30 La selectividad e/f fue de 0,32. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 23,5 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{carbonato}}$).

La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 2,7 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{doble enlace}}$).

La masa molar M_n fue de 5293 g/mol, con una polidispersión de 1,7.

35 El número de OH fue de 24,9 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 2 (terpolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y CO₂ usando una cantidad elevada de anhídrido maleico)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-1 (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 2,0 g de una mezcla de monómeros (13,3 % en peso de anhídrido maleico [correspondiente al 8,4 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (800 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 2,0 g de una mezcla de monómeros una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de 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) usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

50 La mezcla resultante no tenía los monómeros de óxido de propileno y anhídrido maleico usados.

La selectividad g/e fue de 0,02.

La selectividad e/f fue de 0,36. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 24,9 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{carbonato}}$).

55 La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 6,1 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{doble enlace}}$).

La masa molar M_n fue de 5657 g/mol, con una polidispersión de 2,2.

El número de OH fue de 27,1 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 3 (terpolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y CO₂ usando una cantidad considerablemente elevada de anhídrido maleico)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-1 (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 2,0 g de una mezcla de monómeros (26,2 % en peso de anhídrido maleico [correspondiente al 16,6 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (800 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 2,0 g de una mezcla de monómeros una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de 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) usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante no tenía los monómeros de óxido de propileno y anhídrido maleico usados.

La selectividad g/e fue de 0,02.

La selectividad e/f fue de 0,52. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 29,8 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{carbonato}}$).

La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 12,8 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{doble enlace}}$).

La masa molar M_n fue de 4955 g/mol, con una polidispersión de 2,1.

El número de OH fue de 25,6 mg_{KOH}/g.

Ejemplo comparativo 4 (reacción de óxido de propileno y CO₂ sin la adición de anhídrido maleico)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-1 (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (800 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 2,0 g de óxido de propileno una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 54,0 g de óxido de propileno usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante no tenía óxido de propileno.

La selectividad g/e fue de 0,09.

La selectividad e/f fue de 0,26. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 20,7 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{carbonato}}$).

La masa molar M_n fue de 5495 g/mol, con una polidispersión de 1,4.

El número de OH fue de 26,2 mg_{KOH}/g.

Tabla 1: Resumen de los resultados de los ejemplos/ejemplos comparativos de 1 a 4

Ejemplo	Concentración de AM en la mezcla de monómeros [% en peso]	Primera fase de activación (etapa α)	Segunda fase de activación (etapa β)	Fase de polimerización (etapa γ)	g/e	e/f
1	6,5	sin AM	con AM	con AM	0,05	0,32
2	13,3	sin AM	con AM	con AM	0,02	0,36
3	26,2	sin AM	con AM	con AM	0,02	0,52
4 (comp.)	-	sin AM	sin AM	sin AM	0,09	0,26
comp.: ejemplo comparativo						

Los ejemplos 1-3 y el ejemplo comparativo 4 demuestran que, en el caso de la adición de anhídridos cíclicos en la segunda fase de activación y la fase de polimerización, se elimina la proporción de carbonato cíclico en la mezcla de producto resultante y, al mismo tiempo, aumenta la proporción de dióxido de carbono incorporado en el polímero

(ejemplos 1 a 3), en comparación con la copolimerización correspondiente de óxido de alquileo y dióxido de carbono en ausencia de un carbonato cíclico (ejemplo comparativo 4). Una cantidad mayor de anhídrido da lugar a un aumento de la incorporación de dióxido de carbono en el poliolesterestercarbonato obtenido.

Ejemplo comparativo 5 (reacción de óxido de propileno y CO₂ con la adición de anhídrido maleico únicamente durante la primera fase de activación)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-1 (16 mg), y PET-1 (20 g) y anhídrido maleico (1,6 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (800 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 2,0 g de óxido de propileno una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 52,4 g de óxido de propileno usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante contenía el 29 % en peso de óxido de propileno sin reaccionar.

La mezcla resultante no tenía anhídrido maleico.

La selectividad g/e fue de 0,30.

La selectividad e/f fue de 0,21. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 17,3 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{carbonato}}$).

La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 1,29 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{doble enlace}}$).

La masa molar M_n fue de 3092 g/mol, con una polidispersión de 2,9.

El número de OH fue de 44,5 mg_{KOH}/g.

Ejemplo comparativo 6 (reacción de óxido de propileno y CO₂ con la adición de anhídrido maleico únicamente durante la segunda fase de activación)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-1 (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 2,0 g de una mezcla de monómeros (26,2 % en peso de anhídrido maleico [correspondiente al 16,6 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (800 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 2,0 g de una mezcla de monómeros una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 54,0 g de óxido de propileno usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante no tenía los monómeros de óxido de propileno y anhídrido maleico usados.

La selectividad g/e fue de 0,06.

La selectividad e/f fue de 0,28. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 22,1 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{carbonato}}$).

La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 1,63 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato ($A_{\text{doble enlace}}$).

La masa molar M_n fue de 4646 g/mol, con una polidispersión de 1,4.

El número de OH fue de 26,1 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 7 (reacción de óxido de propileno y CO₂ con la adición de anhídrido maleico únicamente durante la fase de polimerización)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-1 (16 mg) y PET-1 (20 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (800 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 2,0 g de óxido de propileno una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de 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) usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C

durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante no tenía los monómeros de óxido de propileno y anhídrido maleico usados.

La selectividad g/e fue de 0,03.

La selectividad e/f fue de 0,42. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 29,5 % de las unidades de repetición del polioleterestercarbonato ($A_{\text{carbonato}}$).

La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 10,74 % de las unidades de repetición del polioleterestercarbonato ($A_{\text{doble enlace}}$).

La masa molar M_n fue de 5317 g/mol, con una polidispersión de 1,8.

El número de OH fue de 26,4 mg_{KOH}/g.

Tabla 2: Resumen de los resultados de los ejemplos/ejemplos comparativos de 3 a 7

Ejemplo	Primera fase de activación (etapa α)	Segunda fase de activación (etapa β)	Fase de polimerización (etapa γ)	g/e	e/f
5 (comp.)	con AM	sin AM	sin AM	0,30	0,21
6 (comp.)	sin AM	con AM	sin AM	0,06	0,28
7	sin AM	sin AM	con AM	0,03	0,42
3	sin AM	con AM	con AM	0,02	0,52
4 (comp.)	sin AM	sin AM	sin AM	0,09	0,26
comp.: ejemplo comparativo					

Los ejemplos 3 y 7 y los ejemplos comparativos de 4 a 6 demuestran que, en el caso de la adición de anhídridos cíclicos en la fase de polimerización (ejemplos 3 y 7), se elimina la proporción de carbonato cíclico en la mezcla de producto resultante y, al mismo tiempo, aumenta la proporción de dióxido de carbono incorporado en el polímero, en comparación con la copolimerización correspondiente de óxido de alqueno y dióxido de carbono en ausencia de un carbonato cíclico (ejemplo comparativo 4), o en comparación con una adición de anhídridos cíclicos únicamente en la primera o la segunda fase de activación (ejemplos comparativos 5 y 6).

Ejemplo 8 (terpolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y CO₂ con catalizador de CMD-2)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-2 (16 mg) y PET-1 (40,0 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 4,0 g de una mezcla de monómeros (30,0 % en peso de anhídrido maleico [correspondiente al 20,0 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (1200 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 4,0 g de una mezcla de monómeros una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 28,0 g de la mezcla de monómeros (30,0 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante contenía el 2,51 % en peso de óxido de propileno sin reaccionar (R_{OP}).

La mezcla resultante no tenía anhídrido maleico.

La selectividad g/e fue de 0,05.

La selectividad e/f fue de 0,32. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 20,7 % de las unidades de repetición del polioleterestercarbonato ($A_{\text{carbonato}}$).

La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 11,7 % de las unidades de repetición del polioleterestercarbonato ($A_{\text{doble enlace}}$).

La masa molar M_n fue de 3023 g/mol, con una polidispersión de 1,20.

El número de OH fue de 53,2 mg_{KOH}/g.

Ejemplo comparativo 9 (reacción de óxido de propileno y CO₂ sin la adición de anhídrido maleico con catalizador de CMD-2)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de CMD-2 (16 mg) y PET-1 (40,0 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de

activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 4,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (1200 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 4,0 g de óxido de propileno una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación].

5 Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 28,0 g de óxido de propileno usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante contenía el 4,04 % en peso de óxido de propileno sin reaccionar (R_{OP}).

10 La mezcla resultante no tenía anhídrido maleico.

La selectividad g/e fue de 0,30.

La selectividad e/f fue de 0,22. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 16,4 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato (A_{carbonato}).

La masa molar M_n fue de 2253 g/mol, con una polidispersión de 1,09.

15 El número de OH fue de 62,8 mg_{KOH}/g.

Tabla 1: Resumen de los resultados de los ejemplos/ejemplos comparativos de 8 a 9

Ejemplo	Concentración de AM en la mezcla de monómeros [% en peso]	Primera fase de activación (etapa α)	Segunda fase de activación (etapa β)	Fase de polimerización (etapa γ)	g/e	e/f
8	30,0	sin AM	con AM	con AM	0,05	0,32
9 (comp.)	-	sin AM	sin AM	sin AM	0,30	0,22
comp.: ejemplo comparativo						

El ejemplo 8 y el ejemplo comparativo 9 demuestran que, en el caso de la adición de anhídridos cíclicos en la segunda fase de activación y la fase de polimerización, se elimina la proporción de carbonato cíclico en la mezcla de producto resultante y, al mismo tiempo, aumenta la proporción de dióxido de carbono incorporado en el polímero (ejemplo 8), en comparación con la copolimerización correspondiente de óxido de alquileo y dióxido de carbono en ausencia de un carbonato cíclico (ejemplo comparativo 9).

Ejemplo 10 (terpolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y CO₂ con catalizador de CMD-TiO₂)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de DMC-TiO₂ (104 mg) y PET-1 (40,0 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 4,0 g de una mezcla de monómeros (30,0 % en peso de anhídrido maleico [correspondiente al 20,0 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (1200 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 4,0 g de una mezcla de monómeros una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 28,0 g de la mezcla de monómeros (30,0 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante contenía el 0,8 % en peso de óxido de propileno sin reaccionar (R_{OP}).

La mezcla resultante no tenía anhídrido maleico.

La selectividad g/e fue de 0,02.

La selectividad e/f fue de 0,25. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 18,5 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato (A_{carbonato}).

La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 10,2 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato (A_{doble enlace}).

La masa molar M_n fue de 2643 g/mol, con una polidispersión de 2,2.

El número de OH fue de 54,5 mg_{KOH}/g.

Ejemplo comparativo 11 (reacción de óxido de propileno y CO₂ sin la adición de anhídrido maleico con catalizador de CMD-TiO₂)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de DMC-TiO₂ (104 mg) y PET-1 (40,0 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 4,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (1200 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 4,0 g de óxido de propileno una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 28,0 g de óxido de propileno usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante contenía el 0,8 % en peso de óxido de propileno sin reaccionar (R_{OP}).

La mezcla resultante no tenía anhídrido maleico.

La selectividad g/e fue de 0,27.

La selectividad e/f fue de 0,13. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 11,4 % de las unidades de repetición del polioleterestercarbonato (A_{carbonato}).

La masa molar M_n fue de 2466 g/mol, con una polidispersión de 1,3.

El número de OH fue de 62,3 mg_{KOH}/g.

Tabla 1: Resumen de los resultados de los ejemplos/ejemplos comparativos de 8 a 9

Ejemplo	Concentración de AM en la mezcla de monómeros [% en peso]	Primera fase de activación (etapa α)	Segunda fase de activación (etapa β)	Fase de polimerización (etapa γ)	g/e	e/f
10	30,0	sin AM	con AM	con AM	0,02	0,25
11 (comp.)	-	sin AM	sin AM	sin AM	0,27	0,13
comp.: ejemplo comparativo						

El ejemplo 10 y el ejemplo comparativo 11 demuestran que, en el caso de la adición de anhídridos cíclicos en la segunda fase de activación y la fase de polimerización, se elimina la proporción de carbonato cíclico en la mezcla de producto resultante y, al mismo tiempo, aumenta la proporción de dióxido de carbono incorporado en el polímero (ejemplo 10), en comparación con la copolimerización correspondiente de óxido de alquileo y dióxido de carbono en ausencia de un carbonato cíclico (ejemplo comparativo 11). Una cantidad mayor de anhídrido da lugar a un aumento de la incorporación de dióxido de carbono en el polioleterestercarbonato obtenido.

Ejemplo 12 (terpolimerización de óxido de propileno, anhídrido maleico y CO₂ con catalizador de CMD-SiO₂)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de DMC-TSiO₂ (93 mg) y PET-1 (40,0 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 4,0 g de una mezcla de monómeros (30,0 % en peso de anhídrido maleico [correspondiente al 20,0 % en mol] disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (1200 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 4,0 g de una mezcla de monómeros una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 28,0 g de la mezcla de monómeros (30,0 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante no tenía los monómeros de óxido de propileno y anhídrido maleico usados.

La selectividad g/e fue de 0,03.

La selectividad e/f fue de 0,17. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 11,5 % de las unidades de repetición del polioleterestercarbonato (A_{carbonato}).

La incorporación del anhídrido maleico dio lugar a dobles enlaces en el 10,2 % de las unidades de repetición del polioleterestercarbonato (A_{doble enlace}).

La masa molar M_n fue de 2484 g/mol, con una polidispersión de 1,20.

El número de OH fue de 54,2 mg_{KOH}/g.

Ejemplo comparativo 13 (reacción de óxido de propileno y CO₂ sin la adición de anhídrido maleico con catalizador de CMD-SiO₂)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador para burbujear con una mezcla de catalizador de DMC-TSiO₂ (93 mg) y PET-1 (40,0 g) y se agitó la mezcla a 130 °C con un vacío parcial (4,9 kPa [50 mbar]) al mismo tiempo que se hacía pasar argón a través de la mezcla de reacción durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 4,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (1200 rpm) a 130 °C durante 20 min. Se repitió la adición de 4,0 g de óxido de propileno una segunda vez y una tercera vez [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 28,0 g de óxido de propileno usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 2 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante contenía el 0,8 % en peso de óxido de propileno sin reaccionar (R_{OP}).

La mezcla resultante no tenía anhídrido maleico.

La selectividad g/e fue de 0,42.

La selectividad e/f fue de 0,13. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 11,3 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato (A_{carbonato}).

La masa molar M_n fue de 2261 g/mol, con una polidispersión de 1,4.

El número de OH fue de 64,6 mg_{KOH}/g.

Tabla 1: Resumen de los resultados de los ejemplos/ejemplos comparativos de 10 a 11

Ejemplo	Concentración de AM en la mezcla de monómeros [% en peso]	Primera fase de activación (etapa α)	Segunda fase de activación (etapa β)	Fase de polimerización (etapa γ)	g/e	e/f
12	30,0	sin AM	con AM	con AM	0,03	0,17
13 (comp.)	-	sin AM	sin AM	sin AM	0,42	0,13
comp.: ejemplo comparativo						

El ejemplo 12 y el ejemplo comparativo 13 demuestran que, en el caso de la adición de anhídridos cíclicos en la segunda fase de activación y la fase de polimerización, se elimina la proporción de carbonato cíclico en la mezcla de producto resultante y, al mismo tiempo, aumenta la proporción de dióxido de carbono incorporado en el polímero (ejemplo 12), en comparación con la copolimerización correspondiente de óxido de alqueno y dióxido de carbono en ausencia de un carbonato cíclico (ejemplo comparativo 13). Una cantidad mayor de anhídrido da lugar a un aumento de la incorporación de dióxido de carbono en el poliolesterestercarbonato obtenido.

Ejemplo 14 (reacción de óxido de estireno y CO₂ con la adición de anhídrido ftálico durante la segunda fase de activación y la fase de polimerización)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador impulsor con una mezcla de catalizador de CMD-1 (8 mg) y PET-1 (3 g) y se agitó (500 rpm) la mezcla a 130 °C con un vacío ligero (4,9 kPa [500 mbar]) y una corriente suave de CO₂ durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y de alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 7,5 g de una mezcla de monómeros (10 % en peso de anhídrido ftálico [correspondiente al 7,4 % en mol] disuelto en óxido de estireno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (500 rpm) a 130 °C durante 30 min [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 32,5 g de la mezcla de monómeros (10 % en peso de anhídrido ftálico disuelto en óxido de estireno) usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 3 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante contenía el 6 % en peso de óxido de estireno sin reaccionar (R_{OE}).

La selectividad g/e' fue de 0,08.

La selectividad e'/f' fue de 0,25. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 20,0 % de las unidades de repetición del poliolesterestercarbonato (A_{carbonato}).

Ejemplo comparativo 15 (reacción de óxido de propileno y CO₂ sin la adición de anhídrido ftálico)

Inicialmente, se cargó un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador impulsor con una mezcla de

catalizador de CMD-1 (8 mg) y PET-1 (3 g) y se agitó (500 rpm) la mezcla a 130 °C con un vacío ligero (4,9 kPa [500 mbar]) y una corriente suave de CO₂ durante 30 min [primera fase de activación]. Después de la inyección de CO₂ hasta 1473 kPa (15 bar), durante la cual se observó una ligera caída de la temperatura, y alcanzar de nuevo de una temperatura de 130 °C, se dosificaron 7,5 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). Se agitó la mezcla de reacción (500 rpm) a 130 °C durante 30 min [segunda fase de activación]. Después de enfriar hasta 100 °C, se dosificaron otros 32,5 g de óxido de estireno usando una bomba de HPLC (1 ml/min), durante lo cual se mantuvo la presión de CO₂ constante a 1473 kPa (15 bar). Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 100 °C durante otras 3 h [fase de polimerización]. Se detuvo la reacción enfriando el reactor con agua helada.

La mezcla resultante contenía el 11 % en peso de óxido de estireno sin reaccionar (R_{OE}).

La selectividad g'/e' fue de 0,18.

La selectividad e'/f' fue de 0,12. Esto corresponde a una proporción de unidades de carbonato en el 11,0 % de las unidades de repetición del polioleterestercarbonato (A_{carbonato}).

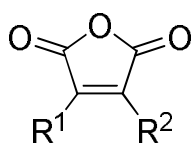
Tabla 3: Resumen de los resultados de los ejemplos/ejemplos comparativos de 12 y 13

Ejemplo	Primera fase de activación (etapa α)	Segunda fase de activación (etapa β)	Fase de polimerización (etapa γ)	R _{OE} (%) en mol)	g'/e'	e'/f'
14	sin AF	con AF	con AF	6	0,08	0,25
15 (comp.)	sin AF	sin AF	sin AF	11	0,18	0,12
comp.: ejemplo comparativo						

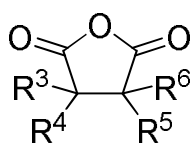
Una comparación del ejemplo 14 con el ejemplo comparativo 15 muestra que una adición de anhídrido ftálico durante la segunda fase de activación y la fase de polimerización también provoca un aumento apreciable en la relación entre carbonato cíclico y carbonato lineal (disminución de la relación g'/e') en la reacción de óxido de estireno y CO₂. Del mismo modo, también mejora la incorporación de CO₂ en el polímero (aumento de la relación e'/f'). Además, se reduce la cantidad de óxido de estireno sin convertir (disminución de la R_{OS}).

REIVINDICACIONES

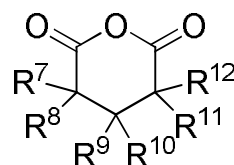
1. Procedimiento para preparar poliolesterestercarbonatos mediante la adición catalítica de dióxido de carbono, óxido de alquileo y anhídridos cíclicos sobre una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (CMD), en el que, en una primera etapa, se cargan inicialmente el catalizador de CMD y al menos una sustancia iniciadora con funcionalidad H y, en una segunda etapa, se activa el catalizador de CMD mediante la adición de óxido de alquileo, CO₂ y, opcionalmente, anhídridos cíclicos y, en una tercera etapa [fase de polimerización], se añaden los monómeros de óxido de alquileo, anhídrido cíclico y CO₂.
2. Procedimiento para preparar poliolesterestercarbonatos mediante la adición catalítica de dióxido de carbono, óxido de alquileo y anhídridos cíclicos sobre una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (CMD), en el que
 - (α) inicialmente, se carga la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H [primera fase de activación], con la adición del catalizador de CMD a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después de la primera fase de activación,
 - (β) se añade una parte (basada en la cantidad total de óxidos de alquileo usada en las etapas (β) y (γ)) de uno o más óxidos de alquileo y, opcionalmente, una parte (basada en la cantidad total de anhídridos cíclicos usada en las etapas (β) y (γ)) de uno o más anhídridos cíclicos, a la mezcla resultante de la etapa (α) [segunda fase de activación], donde se puede efectuar esta adición de una parte de óxido de alquileo, y donde la etapa (β) también se pueden efectuar más de una vez,
 - (γ) se dosifican uno o más óxidos de alquileo, uno o más anhídridos cíclicos y dióxido de carbono de forma constante en la mezcla resultante de la etapa (β) [fase de polimerización], donde los óxidos de alquileo y/o anhídridos cíclicos usados para la terpolimerización son iguales o diferentes de los óxidos de alquileo y/o anhídridos cíclicos usados en la etapa (β).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en la etapa (α),
 - (α1) al inicio, se carga un reactor con el catalizador de CMD y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H,
 - (α2) se hace pasar un gas inerte, una mezcla de gas inerte y dióxido de carbono o dióxido de carbono a través del reactor a una temperatura a 50 a 200 °C y, al mismo tiempo, se establece una presión reducida (en términos absolutos) de 0,98 kPa (10 mbar) a 78,4 kPa (800 mbar) en el reactor al retirar el gas inerte o el dióxido de carbono [primera fase de activación].
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el catalizador de cianuro metálico doble se añade a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa (α1) o inmediatamente después, en la etapa (α2).
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en la etapa (γ), se introduce el dióxido de carbono en la mezcla
 - (i) burbujeando la mezcla de reacción en el reactor desde la parte inferior,
 - (ii) usando un agitador de eje hueco,
 - (iii) con la combinación de los procedimientos de dosificación de acuerdo con (i) y (ii) y/o
 - (iv) burbujeando a través de la superficie del líquido con el uso de unidades de agitación en varios niveles.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que, en las etapas (β) y/o (γ), se introduce el dióxido de carbono en la mezcla burbujeando la mezcla de reacción en el reactor desde la parte inferior usando un tubo de entrada, usando un anillo de burbujeo o usando una combinación de un tubo de entrada o un anillo de burbujeo con un agitador distribuidor de gas.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la fase de polimerización (γ) se lleva a cabo en un depósito con agitación, en un reactor tubular o en un reactor de recirculación.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el anhídrido cíclico usado es al menos un compuesto de fórmulas (II), (III) o (IV)



(II)



(III)



(IV)

donde

R1 y R2 son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C1-C22, alqueno C1-C22 o arilo C6-C18, o R1 y R2 con miembros de un sistema policíclico o un anillo de 4 a 7 miembros,

R3, R4, R5 y R6 son cada uno hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno C1-C22 o arilo C6-C18 o son miembros de un sistema policíclico o un anillo de 4 a 7 miembros y

R7, R8, R9, R10, R11 y R12 son cada uno hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno C1-C22 o arilo C6-C18 o son miembros de un sistema policíclico o un anillo de 4 a 7 miembros,

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el anhídrido cíclico usado es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido difénico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido norbornenodioico y productos de cloración de los mismos, 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 tetracloro-ftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido itacónico, anhídrido dimetilmaleico y anhídrido alilnorbornenodioico.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas se seleccionan de al menos una del grupo que consiste en alcoholes, aminas, tioles, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxiésteres, polioléteres, poliolésteres, poliolesteréteres, poliolkarbonatos, polioletercarbonatos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos, polioléteres, poliolkacrilatos, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de aceite de ricino, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos de ácidos grasos modificados químicamente y ésteres de alquilo C1-C24 de ácidos grasos que contienen un promedio de al menos 2 grupos OH por molécula.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas se seleccionan de al menos una del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, polioléteres di- y trifuncionales, donde el polioléter se ha formado a partir de una sustancia iniciadora con di- o trifuncionalidad H y óxido de propileno o una sustancia iniciadora con di- o trifuncionalidad H, óxido de propileno y óxido de etileno y los polioléteres tienen un peso molecular Mn en el intervalo de desde 62 hasta 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador de cianuro metálico doble usado comprende al menos un compuesto de cianuro doble seleccionado del grupo que consiste en hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II).

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el catalizador de cianuro metálico doble comprende al menos un alcohol insaturado como ligando complejo orgánico.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador de cianuro metálico doble usaba al menos un ligando complejo orgánico seleccionado del grupo que consiste en éter alifático, etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, éter mono-*terc*-butílico de etilenglicol, éter mono-*terc*-butílico de dietilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol y 3-metil-3-oxetanometanol.

15. Polieterestercarbonatos que se pueden obtener por el procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.