

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 351**

51 Int. Cl.:  
**C08G 64/02** (2006.01)  
**C08G 64/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05795980 .1**
- 96 Fecha de presentación: **10.08.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1776406**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2007**

54 Título: **Policarbonato de glicerol, composiciones orgánicas que lo contienen y procedimiento de obtención de dichas composiciones**

30 Prioridad:  
**10.08.2004 FR 0408796**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.05.2012**

73 Titular/es:  
**CONDAT  
AVENUE FRÉDÉRIC MISTRAL  
38670 CHASSE SUR RHONE, FR;  
Institut National de la Recherche Agronomique  
(INRA) y  
Institut National Polytechnique de Toulouse  
(I.N.P.T)**

72 Inventor/es:  
**MOULOUNGUI, Zéphirin;  
MARECHAL, Philippe y  
TRUONG DINH, Nguyen**

74 Agente/Representante:  
**Espiell Volart, Eduardo María**

ES 2 380 351 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

Policarbonato de glicerol, composiciones orgánicas que lo contienen y procedimiento de obtención de dichas composiciones

**Campo de la invención**

- 5 La invención se refiere a una composición orgánica compuesta, al menos en parte, de policarbonatos de glicerol.  
La invención se refiere al policarbonato de glicerol extraído de la composición orgánica.
- 10 La invención se refiere también a la composición orgánica que comprende policarbonatos de glicerol, mezclados con los poligliceroles, los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno], eventualmente con los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno], eventualmente con los copolímeros [( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroxialquil) oxietileno], del carbonato de glicerol y/o de otros carbonatos orgánicos, del glicerol y/o de otros compuestos, coproducidos y/o residuos.
- 15 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de producción de la composición orgánica mediante una polimerización catalítica en un medio de reacción heterogéneo que comprende una fase líquida orgánica constituida por al menos un compuesto donante de funciones hidroxilo y al menos por un compuesto donante de funciones carbonatos, una fase sólida que puede estar o no solubilizada, formada por un catalizador que contiene unos sitios activos en el sentido de Lewis o de Bronsted y una fase gaseosa ambiental formada por gas producido *in situ*.
- 20 La invención se refiere también a un procedimiento de extracción separativa de cada constituyente de la composición orgánica, y en particular, a la extracción de policarbonatos de glicerol o de poliglicerol o de los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno] o de los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno], o de los copolímeros [( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroxialquil) oxietileno].
- 25 La invención se refiere finalmente a la utilización y la aplicación en numerosos ámbitos de la composición orgánica o de cada uno de sus constituyentes extraídos, en razón de las numerosas características específicas tales como la multifuncionalidad tribológica, la ausencia de toxicidad humana y animal y de ecotoxicidad, la biodegradabilidad, la estabilidad térmica, la resistencia a la oxidación y a la hidrólisis, un alto poder tensioactivo, propiedades reológicas, conductividades eléctricas, sus caracteres hidrófilos e hidrosolubles... Sin ser exhaustivo, pueden citarse ámbitos tales como los lubricantes y los aditivos lubricantes de automóviles e industriales, más particularmente aquellos destinados al trabajo de los metales o al mecanizado, a los fluidos hidráulicos, más particularmente aquellos resistentes al fuego, como aditivos, agentes de desmoldeo, productos para el tratamiento de la madera, así como aditivos para lodos de sondeo, perforación, detergencia, aditivos tensioactivos, espesantes y dispersantes, en farmacia, en cosmética, en la alimentación... y finalmente como intermediarios de la síntesis química.
- 30

**Estado de la técnica**

- Es sabido que el glicerol es un compuesto orgánico producido en gran cantidad durante las transformaciones a escala industrial, de los aceites y de las grasas de jabones, en ácidos grasos, en ésteres grasos y en particular en ésteres metílicos de ácidos grasos. Estos últimos se producen en el desarrollo de los biocombustibles.
- 35 El glicerol aparece desde entonces como una materia prima disponible e interesante por su bajo coste y sus cualidades intrínsecas.
- Es por ello que se han emprendido numerosos trabajos de investigación y de desarrollo centrados en la explotación del glicerol como tal o preferiblemente en un estado transformado químicamente.
- 40 Una de las vías experimentadas y conservadas para esta transformación es aquella de la heteroclisación del glicerol, que permite transformarlo en carbonato de glicerol, con un valor añadido más fuerte dadas las aplicaciones en las que el carbonato de glicerol se revela excelente gracias a las excelentes características intrínsecas que ofrece. El carbonato de glicerol es, en efecto, un compuesto:
- \* bifuncional, lo que le permite jugar un papel de disolvente para numerosos compuestos orgánicos o minerales, no es tóxico y tiene un elevado punto de ebullición,
  - 45 \* utilizable como aditivo de estabilización de polímeros y intermediario de síntesis en las reacciones orgánicas tales como las esterificaciones, transesterificaciones, carbamoylación y otras reacciones...
  - \* que puede ponerse en práctica en numerosos campos tales como la cosmética, la farmacia, la alimentación...
- En el estado de la técnica se han propuesto varios procedimientos para realizar la heteroclisación del glicerol por carbonatación, demostrando todo el interés que suscita esta heteroclisación.
- 50 Un primer documento (US 2.915.529) describe un procedimiento de síntesis de carbonato de glicerol, mediante reacción del glicerol con un carbonato orgánico, tal como el carbonato de etileno o el carbonato de propileno en catálisis

5 homogénea, en presencia de una base alcalina, a una temperatura comprendida entre 125°C y 135°C. El medio de reacción proporciona al término de la reacción una mezcla formada por carbonato de glicerol, de etilenglicol, de la base alcalina utilizada como catalizador, de glicerol y de carbonato de etileno. Pero la extracción del carbonato de glicerol a partir de la mezcla de reacción precipitada obtenida supone un inconveniente importante, ya que esta extracción tiene una puesta en práctica delicada: necesita, en efecto, una neutralización ácida, y después una destilación en vacío en presencia de glicerol contaminado por los productos resultantes de la neutralización. Además, este procedimiento desarrollado a escala industrial presenta otro inconveniente de puesta en práctica, como fuente de carbonato para la reacción, un reactivo de alto coste: los carbonatos orgánicos. Finalmente, este procedimiento conduce exclusivamente a la producción de carbonato de glicerol.

10 Otro documento (EP 0739888) describe un procedimiento de producción de carbonato de glicerol a partir de glicerol y de un carbonato orgánico cíclico, haciendo reaccionar estos compuestos en un medio disolvente constituido por un carbonato orgánico o una mezcla de carbonatos orgánicos, en presencia de un catalizador sólido que comprende una resina macroporosa aniónica bicarbonatada o hidroxilada, o una zeolita de tipo X o Y tridimensional que comprende unos sitios básicos a una temperatura de al menos 110°C. En este procedimiento, los carbonatos de etileno y/o de propileno se utilizan preferentemente como carbonatos reactivos de partida, ya que conducen a una cinética de reacción más elevada, y el coproducto de la reacción de carbonatación, que es un diol, es extraído del medio de reacción a medida que se va formando.

20 Mediante la combinación de los medios anteriormente mencionados, en particular, la conducción de la reacción en un medio disolvente formado por carbonatos orgánicos que contienen un catalizador heterogéneo y practicando una extracción del diol formado, el procedimiento conduce a la obtención casi exclusiva de carbonato de glicerol a una concentración elevada, sin que haya una aparición en el medio de reacción de policarbonatos orgánicos.

25 Otro documento (FR 2.778.182) describe un procedimiento de fabricación de carbonato de glicerol por reacción catalítica de carbamoiación/carbonatación del glicerol, que consiste en hacer reaccionar la urea y el glicerol a una temperatura comprendida entre 90°C y 220°C en presencia de un catalizador constituido por al menos una sal metálica que contiene unos sitios ácidos de Lewis.

Esta reacción se produce según el siguiente mecanismo en dos etapas:

Urea + glicerol → carbamato de glicerol + amoniaco (1)

carbamato de glicerol → carbonato de glicerol + amoniaco (2)

30 La reacción, según las dos etapas anteriormente mencionadas, se realiza preferentemente al vacío, en particular a una presión comprendida entre  $3.10^3$  Pascal y  $2.10^4$  Pascal, con el fin de desplazar el equilibrio de reacción a favor de la eliminación del amoniaco gaseoso generado.

35 El catalizador puesto en práctica en el procedimiento descrito se elige del grupo constituido por sulfatos metálicos tales como el sulfato de cinc, el sulfato de manganeso, el sulfato de magnesio, el sulfato de níquel, el sulfato de hierro, el sulfato de cobalto, sulfato de sodio, que presentan sitios ácidos de Lewis, portadores de la actividad catalítica: estos sulfatos metálicos se ponen en práctica solos o bajo formas soportadas.

Así, el procedimiento propuesto para producir carbonato de glicerol por reacción catalítica de dos compuestos, que son el glicerol y la urea, es más interesante económicamente y por tanto tiene una aplicación industrial en razón del bajo coste de las materias primas utilizadas. Pero el procedimiento está limitado exclusivamente a la producción de carbonato de glicerol.

40 Así, el estado de la técnica ya revela que se sabe producir carbonato de glicerol como se han sabido producir otros carbonatos orgánicos tales como el carbonato de etileno.

Sin embargo, el estado de la técnica también revela que algunos de estos carbonatos orgánicos, tales como, en particular, el carbonato de etileno, han podido transformarse en policarbonatos macromoleculares, particularmente interesantes en numerosos ámbitos de aplicaciones químicas.

45 Un documento (FR 1.182.439) describe efectivamente un procedimiento de preparación de policarbonatos macromoleculares a partir de carbonatos cíclicos (como el carbonato de etileno) con grupos hidroxilo terminales, con unos pesos moleculares comprendidos entre 700 g/mol y 5.000 g/mol y que manifiestan unos índices de hidroxilo desde 20 hasta 170.

50 El procedimiento propuesto consiste en calentar el carbonato de etileno con un alcohol polihídrico a unas temperaturas comprendidas entre 150°C y 250°C en presencia de un catalizador básico (carbonato de potasio) con un desprendimiento de CO<sub>2</sub>. Los policarbonatos de etileno, surgidos de este procedimiento, tienen unas propiedades interesantes debido a la presencia de sus numerosos sitios hidroxilo, sitios que les permiten reaccionar, por ejemplo, con los ácidos carboxílicos, para dar ésteres policarboxílicos o para dar compuestos utilizados en particular en operaciones de moldeo, de laminado, y en el recubrimiento de textiles. Estos policarbonatos pueden reaccionar igualmente con isocianatos, dando los poliuretanos utilizados en la creación de espumas de poliuretano flexibles o

rígidas.

Otros documentos del estado de la técnica [Polymer letters edición vol. 14 págs. 169-165 (1971) o Makromol. Chem 191, 465-472 (1990)] evocan otras condiciones de obtención de policarbonatos de etileno (y de propileno en el segundo documento), que:

- 5
- en el primer documento, consistente en una polimerización catalítica de carbonato de etileno heterocíclico en presencia de un catalizador adecuado tal como  $Ti(OBu)_4$
  - en el segundo documento, consistente en copolimerizar el metiloxirano con el  $CO_2$ .

No obstante, estos documentos proponen unos medios que implican más trabajo de laboratorio que trabajos destinados a un desarrollo industrial.

- 10 El estado de la técnica revela finalmente (patente de US 5.721.305) que es posible producir polímeros de glicerol a partir de glicerol o de un compuesto tal como el 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-métanol, de glicidol o de carbonato de glicerol, realizándose la polimerización en presencia de una arcilla aniónica de tipo hidrotalcita. En el caso particular de la utilización de carbonato de glicerol como material de reacción de partida, se desea que el carbonato de glicerol se prepare mediante reacción con glicerol y carbonato de dietilo. Los resultados del análisis de la mezcla procedente de la polimerización (ejemplo 5) muestran la obtención de oligómeros lineales o cíclicos de glicerol y los dímeros de monocarbonato, o trímeros o tetrámeros de glicerol, mientras que se había podido esperar igualmente la presencia de policarbonatos de glicerol en forma de dímeros, trímeros o tetrámeros, que no es el caso.
- 15

- 20 Parece, desde principio hasta final de este último documento, que el carbonato de glicerol no puede utilizarse como material de reacción en un procedimiento de polimerización con objeto de obtener un policarbonato de glicerol en forma de oligómeros, por ejemplo.

Así, los procedimientos propuestos en el estado de la técnica describen unos medios de puesta en práctica para producir carbonato de glicerol, pero no proporcionan los medios que deberían ser puestos en práctica para obtener policarbonatos de glicerol.

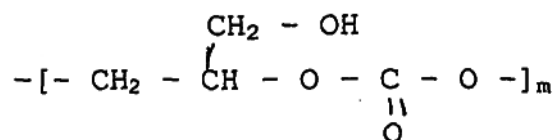
#### Objetivos de la invención

- 25 Por lo tanto, la invención se propone:
- crear un procedimiento de producción catalítica de policarbonato de glicerol, mediante una polimerización catalítica
  - formar una composición orgánica que comprende al menos unos policarbonatos de glicerol mezclados con otros compuestos útiles,
  - 30 - extraer de esta composición orgánica los policarbonatos de glicerol y eventualmente otros compuestos útiles,
  - mostrar sus principales aplicaciones.

#### Resumen de la invención

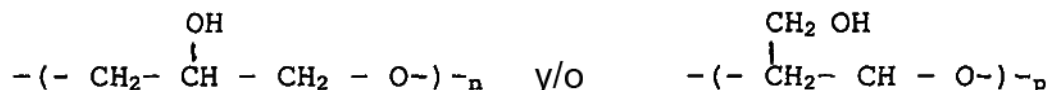
- 35 La invención se refiere inicialmente a una composición orgánica que presenta características de gran estabilidad térmica, de resistencia al fuego, de multifuncionalidad tribológica, de biodegradabilidad, de no toxicidad y de ecotoxicidad, de resistencia a la oxidación y a la hidrólisis con un alto poder tensioactivo, de unas excelentes propiedades reológicas y de conductividad eléctrica, que se caracteriza porque comprende al menos:

- a) policarbonatos de glicerol representados por la fórmula general:



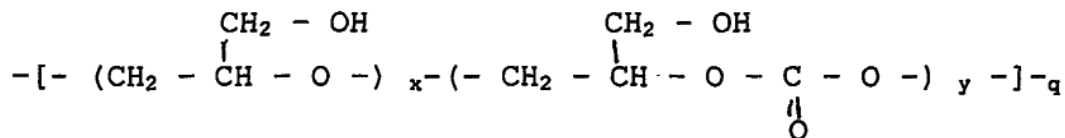
en la cual «m» es al menos igual a 2, y toma un valor comprendido entre 2 y 100.

- 40 b) poligliceroles que responden a las fórmulas generales



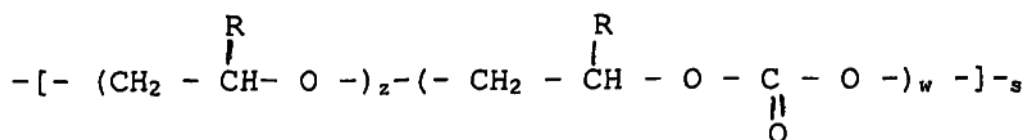
en la cual «n» y «p» son cada uno al menos igual a 2, toman de cada uno un valor comprendido entre 2 y 150.

c) copolímeros [carbonato de (α-hidroximetil) oxietileno (α-hidroximetil) etileno] representados por la fórmula general:



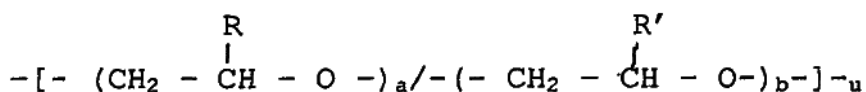
5 en la cual «x» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, «y» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100 y «q» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100.

d) eventualmente copolímeros [carbonato de (α-alkil) oxietileno/(α-alkil) etileno] representados por la fórmula general:



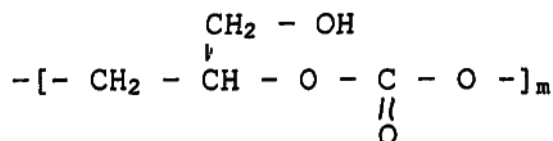
10 en la cual «z» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, «w» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100 y «s» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, mientras que R es H o una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

e) eventualmente copolímeros [(α-alkil) oxietileno/(α-hidroxialquil) oxietileno] representados por la fórmula general:



15 en la cual «a» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, «b» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre y 100 y «u» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, mientras que R es H o una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y R' es una cadena hidrocarbonada hidroxilada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

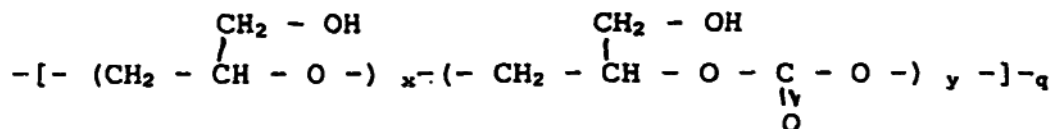
20 La invención se refiere a continuación a policarbonatos de glicerol homopolímeros, en general, como productos nuevos, que responden a la fórmula general:



en la cual «m» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, y se refiere igualmente, en particular, a los policarbonatos de glicerol extraídos de la composición orgánica mediante unos medios de extracción adaptados conocidos.

25 La invención se refiere igualmente a cada uno de los copolímeros en general, como productos nuevos, y a cada uno de estos copolímeros, en particular, que pueden ser extraídos de la composición orgánica mediante unos medios de extracción adaptados conocidos, respondiendo cada uno de estos copolímeros a una fórmula propia de:

• los copolímeros [carbonato de (α-hidroximetil) oxietileno (α-hidroximetil) etileno] representados por la fórmula general:



30 en la cual «x» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, «y» es al menos igual a 2 y toma un

valor comprendido entre 2 y 100 y «q» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100.

5 La invención se refiere finalmente a un procedimiento de producción catalítica de la composición orgánica que comprende al menos policarbonatos de glicerol, mezclados con otros compuestos útiles, en particular, poligliceroles, copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno], eventualmente copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno], eventualmente copolímeros [( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroxialquil) oxietileno],  
10 carbonato de glicerol y/o de otros carbonatos orgánicos, de glicerol y/o de otros compuestos, coproductos y/o residuales, mediante una polimerización catalítica en un medio de reacción heterogéneo que comprende una fase orgánica líquida constituida por al menos un compuesto donante de funciones hidroxilo y al menos un compuesto donante de funciones carbonato, una fase sólida que puede estar solubilizada, formada por un catalizador que contiene sitios activos en el sentido de Lewis y/o de Bronsted y una fase gaseosa ambiental, estando el medio de reacción caliente, que se caracteriza porque la polimerización catalítica se realiza:

- en una primera etapa, llevando el medio de reacción heterogéneo a una temperatura de como mucho 160°C, sometiendo el medio de reacción y la fase gaseosa ambiental a una presión al menos igual a  $10^5$  Pascal, controlando el flujo de los coproductos de reacción gaseosos o líquidos producidos a lo largo de toda esta etapa,
- 15 • después en una segunda etapa, desde que se produce el comienzo del desprendimiento de CO<sub>2</sub>, llevando el medio de reacción heterogéneo a una temperatura al menos igual a la temperatura final de la primera etapa, sometiendo la fase gaseosa que contiene el CO<sub>2</sub> generado in situ a una presión al menos igual a  $2,5 \times 10^3$  Pascal y controlando el desprendimiento gaseoso naciente.

#### Descripción detallada de la invención

20 La composición orgánica según la invención se compone esencialmente de policarbonato de glicerol, mezclado con unos poligliceroles, unos copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno] y eventualmente unos copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno] en los cuales el radical alquilo es H o una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, eventualmente unos copolímeros [( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroxialquil) oxietileno] y/u otros.

25 No obstante, la composición puede contener igualmente carbonato de glicerol y/u otros carbonatos orgánicos y glicerol cuando dicho glicerol es donante de funciones hidroxilo, en particular cuando la cantidad inicial del compuesto donante de funciones hidroxilo en el medio de reacción está desequilibrada con respecto a la cantidad inicial de compuesto donante de funciones carbonato.

Más precisamente, la composición según la invención se caracteriza por el hecho de que contiene:

- del 5% en peso al 85% en peso de policarbonato de glicerol
- 30 – del 15% en peso al 50% en peso de poliglicerol
- del 0,1% al 50% en peso de poli [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno]
- del 0% al 50% en peso de copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno]
- del 0% al 50% en peso de copolímeros [( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroxialquil) oxietileno],
- que puede contener igualmente:
- 35 – del 0,1% en peso al 60% en peso de carbonato de glicerol y/u otros carbonatos orgánicos,
- del 5% en peso al 50% en peso de glicerol.
- del 1% en peso al 5% en peso de una mezcla de carbonatos orgánicos distintos al carbonato de glicerol y a los alcoholes coproducidos de reacciones.

40 La composición orgánica según la invención se caracteriza igualmente por el hecho de que la proporción entre policarbonato de glicerol/poliglicerol está comprendida entre 0,25 y 6.

Aunque la composición según la invención pueda haber sido ya caracterizada por la detección de los diversos componentes que la forman, también es posible caracterizarla por otras características resultantes de análisis practicados en los ámbitos de los polímeros líquidos.

Así:

- 45 – El análisis cromatográfico por permeación en gel (GPC) de la composición según la invención muestra un aumento de la masa molecular media con respecto a una composición testigo equivalente formada por carbonato de glicerol, revelando que dicha composición contiene efectivamente unos polímeros de carbonato de glicerol.
- El método mediante «Cromatografía Líquida de Alta Presión» (HPLC) que consiste en inyectar la

composición según la invención en un fluido líquido, denominado «fase móvil» (disolución de ácido sulfúrico diluido) y hacerla atravesar una columna de cromatografía rellena con gránulos que constituyen una «fase estacionaria». Esta fase estacionaria permite una separación de los constituyentes presentes en la composición según la invención según sus características estéricas (es decir, según su grado de polimerización). Los constituyentes de la composición según la invención son retenidos de modo desigual en la columna, y son eluidos los unos después de los otros desde esta columna. Los constituyentes eluidos por separado son detectados mediante refractometría, provocando el registro de un pico para cada constituyente permitiendo un análisis cualitativo y cuantitativo de la composición según la invención (figura 1 y figura 2).

– Una espectrometría de masas, bombardeando con átomos rápidos, conocida con la denominación de «MS Fast Atom Bombardment (MS-FAB)» que consiste en someter una muestra que se quiere analizar diluida en un disolvente orgánico viscoso (glicerol, tioglicerol), a un bombardeo con átomos rápidos (del tipo xenón, argón) en un espectrómetro de masas, pudiendo tener estos átomos una energía del orden de 8 KeV, provocando este bombardeo la formación de iones. Los iones formados son acelerados por una diferencia de potencial y después analizados tras haber sido desviados en función de su proporción masa/carga ( $m/z$ ) y caracterizados. De manera más directa, la espectrometría de masas FAB permite caracterizar los diferentes polímeros sometidos a análisis: el peso molecular medio de cada polímero de la composición orgánica según la invención determinado mediante el método de SM-FAB parece comprendido entre 100 y 10.000 (figura 3).

– El espectro infrarrojo de la composición según la invención revela la aparición de una banda a la frecuencia de  $1735\text{ cm}^{-1}$  típica de la función carbonato no lineal, y la disminución de intensidad de la banda de la frecuencia  $1403\text{ cm}^{-1}$ , típica de la presencia de la función  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  con respecto a una composición testigo equivalente constituida por carbonato de glicerol cíclico. La aparición de una banda de frecuencia de fuerte intensidad a  $1100\text{ cm}^{-1}$  revela la presencia de uniones «éter»  $-\text{C-O-C}-$  características de los poliéteres. La aparición de la banda de frecuencia a  $1735\text{ cm}^{-1}$  propia de carbonatos lineales revela la presencia de carbonato de glicerol lineal y la disminución de la intensidad de la banda de frecuencia a  $1403\text{ cm}^{-1}$  muestra el aumento de la longitud de la cadena a nivel del agrupamiento hidroximetil lateral (figura 4).

– El índice de hidroxilos medido en la composición según la invención está comprendido entre 200 y 1.200 miligramos de KOH por gramo de muestra, y preferiblemente entre 650 y 1.000 (Norma NFT 60/213).

– La viscosidad de la composición según la invención puede estar comprendida entre 50 y 50.000 centistok (cSt) a  $40^\circ\text{C}$ , mientras que la viscosidad de una composición testigo equivalente constituida por carbonato de glicerol es de alrededor de  $25\text{ cSt}$  ( $2,5 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ ) a  $40^\circ\text{C}$  (según la norma ASTM n° D445).

La composición según la invención puede utilizarse como tal para numerosas aplicaciones, o bien someterse a una extracción selectiva de al menos uno de sus constituyentes.

En el caso en el que la composición según la invención se ponga en práctica como tal, puede someterse a una separación en dos fases, una líquida y otra sólida, estando constituida la fase sólida por el catalizador utilizado en la reacción de polimerización entre los componentes que constituyen el medio de reacción inicial.

Dicha separación puede realizarse mediante un medio conocido, por ejemplo, una filtración, una centrifugación, una decantación u otros procedimientos de separación.

Después de esta separación, la composición orgánica puede ponerse en práctica en numerosas aplicaciones a las cuales sus cualidades intrínsecas la destinen.

De entre las cualidades intrínsecas más importantes pueden mencionarse la multifuncionalidad de la composición, su ausencia de toxicidad y de ecotoxicidad, su biodegradabilidad, sus cualidades tribológicas, su estabilidad térmica y su resistencia a la oxidación y a la hidrólisis, su elevado poder tensioactivo, sus propiedades reológicas, eléctricas, sus cualidades hidrófilas que la hacen hidrosoluble y aún otras.

Por lo tanto, las posibles aplicaciones en las que puede intervenir la composición según la invención son diversas y múltiples.

De entre las aplicaciones posibles pueden mencionarse, a título ilustrativo, aquellas relativas a ámbitos técnicos tales como:

- fluidos hidráulicos,
- lubricación,
- tratamiento y decoración de la madera,
- ignifugación,
- biodegradabilidad,

- detergencia,
- exploración y producción petrolífera,
- tratamiento de aguas,
- cosmética,
- 5 - farmacia,
- alimentación,
- intermediarios químicos, y en particular intermediarios en la química de los polímeros...
- y otros numerosos ámbitos.

10 En el caso en el que la composición según la invención no pueda poner en práctica deseablemente como tal, porque parece necesario disponer de uno de los compuestos formados, se realiza una extracción selectiva del compuesto deseado mediante un procedimiento separativo conocido en el estado de la técnica.

Pueden indicarse algunos procedimientos operativos conocidos, que son, por ejemplo:

15 - una separación mediante cromatografía preparativa en gel permeable (método GPC) que consiste en separar los polímeros en función del tamaño de las macromoléculas en disolución en un disolvente apropiado. Todos los polímeros y copolímeros que se van extraer de la composición, a saber, los policarbonatos de glicerol, los poligliceroles y los copolímeros mencionados anteriormente que tengan unos pesos moleculares diferentes y unas solubilidades diferentes, aplicándose dicho procedimiento separativo con éxito en la extracción de cada polímero y copolímero presente en la composición;

20 - una extracción con una mezcla líquido/líquido que consiste en mezclar la composición orgánica que contiene los polímeros y copolímeros que se van extraer con los líquidos no miscibles en esta composición, y después realizar un enriquecimiento progresivo de cada líquido de extracción en los polímeros y copolímeros que se van extraer y analizar los polímeros y copolímeros presentes en cada líquido de extracción no miscibles con la composición. Mediante este procedimiento de extracción líquido/líquido, es posible extraer, mediante enriquecimiento progresivo, los diferentes polímeros, copolímeros y otros compuestos útiles de la composición según la invención. Esta separación mediante  
25 mezcla líquido/líquido se realiza preferiblemente en un medio disolvente tal como, por ejemplo, acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano, éter etílico;

30 - una destilación clásica o una destilación molecular o de «camino corto» que consiste en realizar una separación de los constituyentes presentes en la composición según la invención por su propio punto de ebullición, distinguiéndose la destilación molecular de la destilación clásica por el hecho de que la distancia entre el órgano calefactor que lleva a ebullición cada constituyente y el órgano de refrigeración que condensa y recoge cada constituyente es igual al recorrido libre medio de cada constituyente en estado gaseoso. Como las composiciones según la invención están formadas de policarbonatos de glicerol, de poligliceroles y de copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno], eventualmente unos copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno], eventualmente unos copolímeros [( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroxialquil) oxietileno] y puede contener también carbonato de glicerol, unos carbonatos orgánicos distintos al carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el glicerol, otros alcoholes cuyos puntos de ebullición son diferentes, estando este procedimiento de separación particularmente adaptado para permitir la separación de cada constituyente;

40 - el método SMB conocido bajo la denominación («Simulated Moving Bed») que consiste en una separación continua mediante cromatografía en resina de una mezcla en disolución en un eluyente que simula un movimiento de la resina a contracorriente del eluyente. Según este método, se montan en serie varias columnas que contienen una resina de intercambio iónico adaptada a los compuestos que se van a separar y son alimentadas de forma continuada por la composición según la invención a través de la columna de cabeza, estando provistas las últimas columnas de salidas de elución que aseguran la extracción selectiva de cada compuesto de la composición orgánica introducida en la alimentación. Esta composición orgánica de alimentación, que es una mezcla íntima de compuestos diferentes, está sometida a una separación selectiva por el hecho de que cada compuesto es retenido de modo distinto por la resina, según su coeficiente propio de afinidad. Así, cada compuesto retenido selectivamente por la resina, es separado selectivamente de los otros compuestos por un eluyente adaptado y se extrae selectivamente de la composición orgánica según la invención.

50 Por lo tanto, mediante uno u otro de estos métodos conocidos, pueden aislarse y después extraerse los polímeros y copolímeros presentes en la composición orgánica según la invención:

- los policarbonatos de glicerol
- los poligliceroles



– los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno] y los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno] y los copolímeros [( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroxialquil) oxietileno].

5 Los polímeros y copolímeros surgidos de la composición según la invención son estructuras mayoritariamente lineales. No obstante, es posible encontrar en dicha composición unos polímeros y copolímeros ramificados, incluso cíclicos en el caso de la presencia de oligómeros, o incluso cuyas terminaciones de cadenas poliméricas son cíclicas.

10 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de producción catalítica de la composición orgánica que comprende al menos unos policarbonatos de glicerol, mezclados con otros compuestos útiles, en particular, los poligliceroles, los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno], eventualmente copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno], carbonato de glicerol y/u otros carbonatos orgánicos, de glicerol y/u de otros compuestos o producidos, gliceroles y/u otros alcoholes.

15 El procedimiento de producción de la composición orgánica según la invención mediante una polimerización catalítica en un medio de reacción heterogéneo que comprende una fase orgánica líquida constituida por al menos un compuesto donante de funciones hidroxilo y al menos un compuesto donante de funciones carbonato que reaccionan entre ellos, una fase sólida que puede estar solubilizante, formada por un catalizador que contiene unos sitios activos en el sentido de Lewis y/o de Bronsted y una fase gaseosa ambiental, estando el medio de reacción caliente, se caracteriza porque la reacción catalítica de polimerización se conduce según dos etapas que se encadenan, las cuales:

20 \* la primera etapa consiste en una reacción catalítica, llevándose el medio de reacción heterogéneo a una temperatura al menos igual a 160°C, sometiendo el medio de reacción y la fase gaseosa ambiental a una presión al menos igual a  $10^5$  Pascal y controlando el desprendimiento gaseoso o extrayendo los coproductos de reacción líquidos a lo largo de toda esta etapa,

\* la segunda etapa, desde que se produce un inicio de desprendimiento de CO<sub>2</sub> naciente, consiste en una reacción catalítica conducida a una temperatura al menos igual a la temperatura final de la primera etapa, sometiendo la fase gaseosa que contiene el gas CO<sub>2</sub> generado *in situ* a una presión igual a al menos  $2,5 \cdot 10^3$  Pascal y controlando el desprendimiento gaseoso del CO<sub>2</sub> generado *in situ* a lo largo de toda esta etapa.

25 Según el procedimiento de la invención, las cantidades de compuestos donantes de funciones hidroxilo y de compuestos donantes de funciones carbonato introducidos en el medio de reacción son del orden 0,65 a 2,00 moles, y preferiblemente de 0,80 a 1,20 moles de compuestos donantes de funciones carbonato por un mol de compuestos donantes de funciones hidroxilo, facilitando el exceso de donantes de funciones hidroxilo el cebado y el desarrollo de la reacción de polimerización buscada.

30 Los compuestos donantes de funciones hidroxilo que intervienen en el procedimiento de la invención se escogen del grupo constituido por el glicerol, el glicidol, el etilenglicol, los propanodiolos, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, tomados solos o mezclados.

35 Los compuestos donantes de funciones carbonato que intervienen en el procedimiento de la invención se escogen del grupo constituido por la urea, los carbonatos de alquileo y en particular el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de butileno, los carbonatos de dialquilo, en particular el carbonato de dietilo, y el carbonato de dimetilo.

La reacción catalítica de polimerización según la invención puede iniciarse a través de una reacción inicial de carbonatación que puede producirse, en el marco de la primera etapa del procedimiento, mediante: una carbonatación directa o una transcarbonatación.

40 En el caso en el que la reacción catalítica de polimerización según la invención se inicie a través de una carbonatación directa, el compuesto donante de funciones hidroxilo es preferiblemente el glicerol, y el compuesto donante de funciones carbonato es preferiblemente la urea.

Durante dicha carbonatación directa se produce un desprendimiento gaseoso de amoníaco que es controlado a lo largo de toda la primera etapa del procedimiento.

45 En el caso en el que la reacción catalítica de polimerización según la invención se inicie a través de una transcarbonatación,

– el compuesto donante de funciones hidroxilo se elige del grupo constituido por el glicerol, el glicidol, el etilenglicol, los propanodiolos, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, tomados solos o mezclados;

50 – el compuesto donante de funciones carbonato se elige del grupo constituido por los carbonatos de alquileo cíclicos, de los cuales en particular, los carbonatos de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de butileno y/o los carbonatos de dialquilo, de los cuales en particular el carbonato de dietilo y el carbonato de dimetilo.

Durante dicha transcarbonatación aparece un coproducto de la transcarbonatación inicial en la fase líquida de reacción, que es un alcohol o una mezcla de alcoholes, que eventualmente se van a eliminar a medida que se van produciendo.

- El catalizador que interviene en la reacción catalítica de polimerización entre el compuesto donante de funciones carbonato y el glicerol puede elegirse de entre sales metálicas que son los sulfatos, los fosfatos, los nitratos metálicos, pero más particularmente los sulfatos metálicos tales como: el sulfato de cinc, el sulfato de manganeso, el sulfato de magnesio, el sulfato de níquel, el sulfato de hierro, el sulfato de cobalto, y el sulfato de sodio. Estos sulfatos sólidos presentan sitios ácidos de Lewis, numerosos y de fuerza elevada, sitios que son responsables de la actividad catalítica. Este tipo de catalizador manifiesta una propensión a disolverse en el medio de reacción al menos en el transcurso de la primera etapa del procedimiento según la invención, y a precipitar al final de esta primera etapa, en forma cristalina, marcando una evolución muy fuerte de su estructura inicial, ya que la superficie específica puede sufrir después de esta precipitación un aumento del orden de 300 veces con respecto a la superficie específica del catalizador antes de la disolución.
- El catalizador puede escogerse igualmente de entre los óxidos metálicos simples, en particular, del grupo constituido por el óxido de cinc, el óxido de magnesio, el óxido de estaño, el óxido de níquel, el óxido de hierro, el óxido de cobalto, el óxido de manganeso, o de entre los óxidos metálicos dobles, en particular, del grupo formado por el óxido de estaño y sodio, el óxido de cinc y sodio, el óxido de magnesio y sodio.
- El catalizador puede escogerse igualmente de entre arcillas de la familia de las atapulgitas o ceolitas que responden a la fórmula:
- $$\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OHH}^+)_4, 4 \text{H}_2\text{O}$$
- en la cual el magnesio puede ser sustituido total o parcialmente por aluminio. Estas arcillas son complejos de óxidos metálicos, y por este hecho son bases metálicas.
- El catalizador puede elegirse también del grupo constituido por resinas de intercambio iónico tales como las resinas catiónicas sobre las cuales se fijan metales, en particular, el cinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ), el magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), el estaño ( $\text{Sn}^{2+}$ ) o resinas macroporosas aniónicas, hidroxiladas o bicarbonatadas, por ejemplo, «Amberlyst A26» (R) que está en forma hidroxilada OH- y que está funcionalizada en forma de  $\text{HCO}_3^-$  y se pone en práctica bajo forma en bicarbonatada (patente EP 0739888).
- El catalizador puede escogerse también de entre compuestos organometálicos, preferiblemente de entre compuestos u organomagnésicos, organocínquicos, organoestánicos.
- El catalizador puede también escogerse del grupo formado por compuestos químicos solubles en el medio de reacción tales como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, las aminas soportadas, los alcoholatos metálicos, en particular el metilato o el etilato de sodio.
- El catalizador según la invención se introduce en el medio de reacción a razón de un 0,01% en peso al 5% en peso con respecto al compuesto donante de funciones hidroxilo introducido en el medio de reacción.
- La presión aplicada al medio de reacción y controlada en el transcurso de la primera etapa es de al menos de  $10^5$  Pascal, pero preferiblemente puede ser inferior a este valor máximo con el fin de desplazar el equilibrio de reacción entre el compuesto donante de funciones carbonato y el compuesto donante de funciones hidroxilo en el sentido de la eliminación de la fase gaseosa que se puede formar *in situ*. Preferentemente, la presión aplicada al medio de reacción en el transcurso de la primera etapa está comprendida entre  $2 \cdot 10^2$  y  $5 \cdot 10^4$  Pascal.
- La temperatura a la que se lleva el medio de reacción en el transcurso de la segunda etapa es al menos igual a la temperatura final de la primera etapa, y se escoge preferiblemente en el intervalo comprendido entre 180°C y 220°C.
- En cuanto a la presión aplicada al medio de reacción en el transcurso de la segunda etapa, está comprendida preferiblemente entre  $2,5 \cdot 10^3$  y  $2,5 \cdot 10^6$  Pascal con el fin de desplazar el equilibrio de reacción de la polimerización en el sentido de la formación del policarbonato de glicerol, controlando y limitando la formación *in situ* de la fase gaseosa de  $\text{CO}_2$  por descomposición.
- En el caso donde el compuesto generador de funciones hidroxilo sea el glicerol, y el compuesto generador de funciones carbonatos sea la urea, los efluyentes gaseosos, muy reactivos, que son el amoníaco naciente y el anhídrido carbónico naciente desprendidos, pueden utilizarse con el fin de crear urea, materia prima utilizada en el medio de reacción según los procedimientos conocidos.
- Sea cual sea la composición orgánica, uno u otro de los polímeros o copolímeros surgidos de esta composición, los ámbitos de sus aplicaciones son numerosos e importantes.
- Los ámbitos son, en particular, como más importantes y a título ilustrativo, aquellos como los lubricantes de automóviles e industriales, más particularmente aquellos destinados al trabajo de metales o al mecanizado, a los fluidos hidráulicos, más particularmente aquellos resistentes al fuego, a los agentes de desmoldeo, a los productos para el tratamiento de la madera, a los aditivos para barro de perforación, a la detergencia, a los aditivos tensioactivos, espesantes y dispersantes, en farmacia, cosmética, alimentación, como intermedios de síntesis química u otros.
- Estas numerosas e importantes aplicaciones resultan de las numerosas características específicas desarrolladas por

esta composición orgánica y/o uno u otro de los polímeros o copolímeros surgidos de esta composición, tales como la multifuncionalidad tribológica, la ausencia de toxicidad, humana y animal, y de ecotoxicidad, la biodegradabilidad, la estabilidad térmica, la resistencia a la oxidación y a la hidrólisis, un alto poder tensioactivo, propiedades reológicas, eléctricas, sus caracteres hidrófilos e hidrosolubles y otras.

5 Los siguientes ejemplos ilustran el objeto de la invención, para comprenderla mejor pero sin limitar su alcance.

**Ejemplos:** producción de una composición orgánica según la invención que contiene policarbonato de glicerol, poliglicerol, carbonato de glicerol y glicerol.

10 Se ha preparado un medio de reacción M que contiene un compuesto donante de funciones hidroxilo y un compuesto donante de funciones carbonato con objeto de producir la composición orgánica según la invención, que contiene al menos en parte policarbonatos de glicerol.

**Ejemplos 1 a 7:** (figuras 1 a 5)

El ejemplo 1 es un ejemplo testigo en el que se hace referencia comparativa a los ejemplos 2 a 6 que ilustran el objeto de la invención.

Los ejemplos 2 a 6 ilustran la polimerización catalítica por carbonatación directa según la invención

15 En el caso de una polimerización catalítica que se inicia por una reacción de carbonatación directa, se han introducido en un reactor cerrado 120 g de glicerol y 82 g de urea, y 2,6 g de catalizador (sulfato de cinc monohidratado) creando el medio de reacción M.

20 Este medio de reacción, sometido a agitación, se calienta en el transcurso de la primera etapa durante un tiempo  $t_1$  a una temperatura de referencia T1 manteniendo este medio de reacción a una presión de referencia P1 de como mucho  $10^5$  Pascal. Se forma amoníaco naciente *in situ* y la composición del flujo gaseoso es controlada mientras se mantiene bajo la presión P1 de como mucho  $10^5$  Pascal. Desde que el desprendimiento de amoníaco se difumina en el flujo gaseoso controlado *in situ*, comienza la segunda etapa llevando la temperatura de referencia del medio desde T1 hasta T2 durante un tiempo  $t_2$ , estando la presión de referencia P2 del medio de reacción colocada y mantenida a una presión escogida en el intervalo de  $2,5 \cdot 10^3$  Pascal a  $2,5 \cdot 10^6$  Pascal. El medio gaseoso generado *in situ* está compuesto esencialmente por el CO<sub>2</sub> naciente, cuya cantidad formada es importante al comienzo de la segunda etapa. El flujo gaseoso formado tiene propensión a disminuir hasta hacerse débil, incluso inexistente, con el fin de que en esta segunda etapa la cantidad de CO<sub>2</sub> producido *in situ* tenga tendencia a tender asintóticamente hacia 0.

Entonces el medio de reacción se recoge y después se analiza.

30 Todas las condiciones operativas de los ejemplos 1 a 6 están reunidas en la tabla 1, mientras que el análisis cuantitativo del medio de reacción final que constituye la composición según la invención, y las determinaciones de la masa molar media de la viscosidad y del índice de hidroxilos de estos mismos ejemplos, están reunidos en la tabla 2.

El medio de reacción de la primera etapa y de la segunda etapa de cada ejemplo 1 a 6 según la invención ha sido analizado mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC). A título ilustrativo, a continuación se describe el análisis del medio de reacción de las dos etapas del ejemplo 2:

35 • Se inyecta una muestra del medio de reacción de la primera etapa del procedimiento según la invención en una disolución de ácido sulfúrico diluido. Esta disolución ácida cargada del medio de reacción ha recorrido una columna de cromatografía rellena de gránulos para separar los diversos constituyentes del medio de reacción según su polaridad y sus características estéricas (pesos moleculares).

40 • Los constituyentes retenidos en zonas particulares de la columna han sido elegidos selectivamente y se han sometido a una detección por refractometría, provocando el registro de un pico para cada constituyente presente. El cromatograma de esta primera etapa se representa en la figura 1.

45 • Una muestra del medio de reacción de la segunda etapa del procedimiento según la invención ha seguido el mismo proceso cromatográfico. Los constituyentes mantenidos en zonas particulares de la columna han sido elegidos y sometidos a una detección por refractometría, provocando el registro de un pico para cada constituyente presente. El cromatograma de esta segunda etapa se representa en la figura 2.

• Se pone en práctica por primera vez el método de análisis por HPLC, para descubrir y cuantificar estos nuevos productos, y a partir de ahí, no hay referencia comparativa existente.

50 • La comparación de los dos cromatogramas de HPLC revela la aparición de los polímeros y copolímeros de carbonatos de glicerol en el transcurso de la polimerización catalítica según la invención (cromatograma de la figura 2 con respecto al cromatograma de la figura 1).

• El análisis comparativo revela una disminución importante de la cantidad de los compuestos inicialmente presentes en el medio de reacción, y la aparición de nuevos compuestos que son, en particular, los polímeros y

copolímeros de carbonato de glicerol.

El ejemplo 7 ilustra la polimerización catalítica por transcarbonatación según la invención.

En el caso de una polimerización catalítica que se inicia por una reacción de transcarbonatación, se han introducido en el mismo reactor cerrado 11 g de glicerol, 24 g de carbonato de etileno y 1 g de ceolita como catalizador de la reacción.

5 Según la primera etapa, este medio de reacción, sometido a agitación, se calienta en el transcurso de la primera etapa durante un tiempo t1 (60 min) a una temperatura de referencia T1 (140°C) manteniendo este medio de reacción a una presión de referencia P1 de como mucho  $10^5$  Pascal.

10 Según la segunda etapa, desde que se produce un inicio de desprendimiento de CO<sub>2</sub>, el medio de reacción se somete a una presión de referencia P2 de  $3 \cdot 10^5$  Pascal, y su temperatura se lleva a la temperatura de referencia T2 (180°C) durante un tiempo t2 de 180 minutos.

Los diversos compuestos presentes en el medio de reacción recogido, son determinados mediante un análisis por medio del método de HPLC. Este análisis revela una disminución de la cantidad de los compuestos inicialmente presentes en el medio de reacción, y la aparición de nuevos compuestos.

15 La formación de estos compuestos es confirmada por el desprendimiento de CO<sub>2</sub> gaseoso naciente medido por una disolución de hidróxido de bario.

Las masas moleculares medias de los compuestos son determinadas mediante cromatografía por permeación en gel (GPC), método que revela un aumento de la masa molecular media del medio de reacción, lo que prueba que la reacción es efectivamente de polimerización, medida por burbujeo en una disolución saturada de hidróxido de bario.

20 Las viscosidades expresadas en centistoke (cSt) se miden con ayuda de un viscosímetro Canon-Fenske, a 40°C (normas NFT 60-100, NFT 60-136 y ASTM D 445-96).

El índice de hidroxilos se determina según la norma NFT 60-213 y expresa las uniones -OH disponibles.

Todas las condiciones operativas del ejemplo 7 se reúnen en la tabla 1, mientras que el análisis cuantitativo del medio de reacción final que constituye la composición según la invención, y las determinaciones de la masa molar media, de la viscosidad y del índice de hidroxilos de estos mismos ejemplos, se reúnen en la tabla 2.

25 **Tabla 1: condiciones operativas del procedimiento**

	<u>Ejemplo 1</u> <u>Testigo</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6</u>	<u>Ejemplo 7</u>
Compuesto donante: - de funciones hidroxilo - de funciones carbonato Catalizador	-120 g de glicerol - 82 g de urea - 2,6 g de ZnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	-120 g de glicerol - 82 g de urea - 2,6 g de ZnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	-120 g de glicerol -82 de urea - 2,6 g de ZnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	-120 g de glicerol -82 g de urea - 2,6 g de ZnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	-120 g de glicerol -82 g de urea 2,6 g de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-120 g de glicerol -80 g de urea 2,6 g de MgSO <sub>4</sub>	-11 g de glicerol 24 g de Carbonato de etileno 1 g de ceolita
1ª etapa temperatura T1 Tiempo t1 presión P1	145°C 360 min 4.10 <sup>3</sup> Pascal	140°C 360 min 4.10 <sup>3</sup> Pascal	140°C 360 min 4.10 <sup>3</sup> Pascal	140°C 360 min 4.10 <sup>3</sup> Pascal	140°C 480 min 6.10 <sup>3</sup> Pascal	150°C 480 min 6.10 <sup>3</sup> Pascal	140°C 60 min 10 <sup>5</sup> Pascal
2ª etapa temperatura T2 Tiempo t2 presión P2	160°C 150 min (a 160°C) 10 <sup>5</sup> Pascal	180°C 150 min (a 180°C) 10 <sup>5</sup> Pascal	200°C 150 min (a 200°C) 10 <sup>5</sup> Pascal	220°C 150 min (a 220°C) 10 <sup>5</sup> Pascal	180°C 150 min (a 180°C) 10 <sup>5</sup> Pascal	180°C 150 min (a 180°C) 10 <sup>5</sup> Pascal	180°C 180 min (a 180°C) 3 x 10 <sup>3</sup> Pascal

**Tabla 2: (figuras 1 a 5)**

	<u>Ejemplo 1</u> <u>Testigo</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6</u>	<u>Ejemplo 7</u>
Análisis del medio PCG (1) de reacción final: PG (2) composición copo (c) (3) Copo (d) (4) Copo (e) (5)	2% 2% evidenciado pero no cuantificado	18% 21% evidenciado pero no cuantificado	18% 60% evidenciado pero no cuantificado	8% 75% evidenciado pero no cuantificado	23% 27% evidenciado pero no cuantificado	14% 26% evidenciado pero no cuantificado	8% 6% evidenciado y cuantificado: 70%
% en peso acumulado de homopolímeros y copolímeros del medio de reacción final	6%	44%	80%	83%	54%	44%	84%
Coproductos y residuos de reacción (6)	94%	56%	20%	17%	46%	56%	16%
Masa molar media del medio de reacción final en g/mol	230	300	490	570	330	340	
Viscosidad cSt Centistoke a 40°C	80	200	5000	15000	5600	No determinada	270
Miligramos de KOH por gramo de muestra	72	252	290	306	342	342	342
(1) Policarbonato de glicerol (2) Poliglicerol (3) Copo (3), (4) y (5) evidenciados pero no cuantificados (6) Coproductos y residuos de reacción: carbonato de glicerol, glicoles ...), carbonato de etileno, glicerol.							

**Ejemplos 8 a 11:** Extracción líquido/líquido de policarbonato de glicerol, de poliglicerol, de carbonato de glicerol, y de glicerol por medio de cuatro disolventes.

- 5 Para hacer esto se han utilizado 18 g de la composición orgánica resultante del ejemplo 5 que se han colocado en una ampolla de decantación en presencia de los disolventes mencionados a continuación.

Ejemplo 8: acetona

Ejemplo 9: acetonitrilo

Ejemplo 10: éter etílico

- 10 Ejemplo 11: tetrahidrofurano

Los resultados de la extracción por estos 4 disolventes se reflejan en la tabla 3.

**Tabla 3: extracción líquido/líquido**

Ejemplo	8		9		10		11		
	Acetona		Acetonitrilo		Éter etílico		Tetrahidrofurano		
	enriquecid o	empobrecid o	enriquecid o	empobrecid o	empobrecid o	enriquecid o	enriquecid o	empobrecid o	
CG (1)	29	39	25	40	9	81	28	38	25
PCG (2)	18	21	17	22	12	1	17	20	18
G (3)	16	15	16	14	22	13	16	15	15
PG (4)	34	25	37	23	47	6	35	28	37

(1) carbonato de glicerol  
 (2) policarbonato de glicerol  
 (3) glicerol  
 (4) poliglicerol

Puede constatarse un enriquecimiento de la fase disolvente (excepto en el ejemplo 10) en policarbonato de glicerol y en carbonato de glicerol, mientras que se produce un empobrecimiento de esta misma fase del glicerol y poliglicerol.

5 En la fase no disolvente se produce el fenómeno inverso.

Mediante el juego de extracciones sucesivas es posible enriquecer uno de los disolventes en al menos uno de los compuestos, y en particular con policarbonato de glicerol para los ejemplos 8, 9 y 11.

10 En el caso del ejemplo 10, puede constatarse una tendencia al enriquecimiento en pequeñas moléculas, es decir, monómeros tales como el carbonato de glicerol y el glicerol, y un empobrecimiento en moléculas grandes tales como el policarbonato de glicerol y el poliglicerol. El éter etílico permite desde ahí aislar, gracias a al menos un segundo paso, el policarbonato de glicerol del poliglicerol.

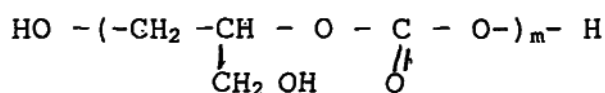
Finalmente, puede igualmente constatarse que el enriquecimiento se realiza por afinidad entre moléculas de la misma familia, tales como los policarbonatos y el carbonato de glicerol y por oposición a lo que se refiere al poliglicerol y al glicerol.

15 **Ejemplo 12:** Este ejemplo se refiere a la determinación de masas molares por un método de espectrometría de masas (método de MS-FAB según la figura 3).

La composición orgánica surgida del ejemplo 5 se ha sometido a una espectrometría de masas, que ha permitido caracterizar las estructuras de los policarbonatos de glicerol bajo forma de oligómeros, de poliglicerol, igualmente bajo forma de oligómero y de copolímero [carbonato de (α-hidroximetil) oxietileno/(α-hidroximetil) etileno] .

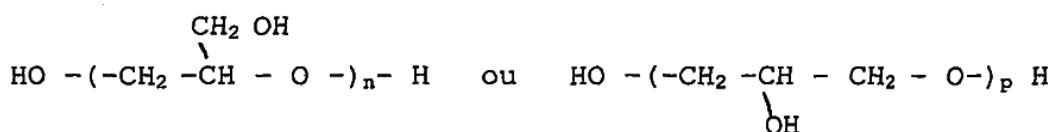
20 Se han realizado en los perfiles de los espectros de SM-FAB positivo (matriz de tioglicerol) caracterizados por los picos de iones MH<sup>+</sup> y (MH - H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> tras la protonización.

a) Policarbonato de glicerol:



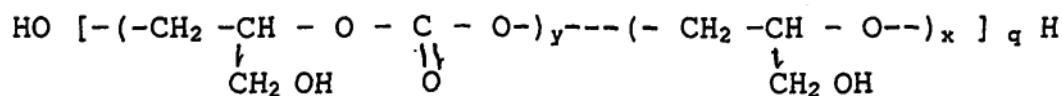
Índice m de polimerización	1	2	3	4	5	6	7
Picos de MH <sup>+</sup>	137	255	373	491	609	727	845

25 b) Poliglicerol:



Índice n ó p de polimerización	1	2	3	4	5	6	7	8
Picos de MH <sup>+</sup>	93	167	241	315	389	463	537	611

c) Copolímero: [carbonato de (α-hidroximetil) oxietileno/(α-hidroximetil) etileno]



Índice q de polimerización	1	2	3	4	5	6	7	8
Picos de MH <sup>+</sup>	211	285	359	433	507	581	655	729
Picos de (MH - H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	193	267	341	415	489	563	729	711

5 Así, el registro del espectro de masas (figura 1) desvela la presencia en la composición según la invención de policarbonatos de glicerol, poliglicerol y de copolímeros [carbonato de (α-hidroximetil) oxietileno/(α-hidroximetil) etileno].

**Ejemplo 13:** Separación selectiva de policarbonato de glicerol de una composición según la invención mediante el método separativo de destilación molecular o destilación de «camino corto».

La destilación molecular o de «camino corto» se ha efectuado por medio de un dispositivo piloto KDT6 de UIC-GMBH.

10 La composición orgánica según la invención, conforme al ejemplo 5, se compone esencialmente de policarbonato de glicerol, mezclado con los poligliceroles, los copolímeros [carbonato de (α-hidroximetil) oxietileno/(α-hidroximétíl) etileno], en los que el radical alquílico es H o una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, los copolímeros [carbonato de (α-alquil) oxietileno/(α-alquil) etileno], los copolímeros [(α-alquil) oxietileno/(α-hidroalquil) oxietileno], y los coproductos y otros residuos de la reacción que son el carbonato de glicerol, carbonato de etileno, los glicoles y otros.

15 Esta composición orgánica sufre inicialmente un desmochado para eliminar los primeros destilados a una temperatura al menos igual a 165°C.

La composición orgánica según la invención, después del desmochado, representa un peso de 3.880 g.

Esta composición ha sido inicialmente el objeto de una destilación a 165°C bajo una presión reducida que ha dado 590 g de destilado y 3.290 g de residuos. Este residuo (3.290 g) se ha sometido a una destilación a 185°C bajo la misma presión reducida, que ha dado 67,8 g de destilado.

20 Así, poco a poco, a partir de la temperatura de 165°C, se han realizado escalones de destilación para los que se han recogido los destilados y los residuos. Se han medido las viscosidades de estos destilados y residuos, y parece que cuanto más elevada es la temperatura de destilación, más elevada es la viscosidad de las fracciones separadas (es decir, con pesos moleculares cada vez más elevados).

25 Los resultados de la destilación por escalones sucesivos se reflejan en la tabla, que sigue, comprendiendo esta tabla las viscosidades en centistock (cSt).

**Tabla 4**

Temperatura °C	Presión mb	Destilado (g)	Viscosidad (cSt) a 40°C	Residuo (g)	Viscosidad (cSt) a 40°C *	Caudal (g/h)
Referencia	Antes de la destilación		7500		110	
165	2.10 <sup>-2</sup>	590	260	3290	142	Aprox. 1000
185	2.10 <sup>-2</sup>	67,8	903	Recogido		
205	2.10 <sup>-2</sup>	84,6	1300	Recogido		
220	2.10 <sup>-2</sup>	81,9	1725	Recogido		
240	2.10 <sup>-2</sup>	111	2070	Recogido	162	
250	2.10 <sup>-2</sup>	286	2204	530	192	1200
Trampa de N <sub>2</sub> líquido	Tras la destilación		84 **			
Balance % (último/global)		35/54,4		65/45,6		
* medida de la viscosidad efectuada tras una dilución del 25% en carbonato de glicerol ** a título comparativo, la viscosidad del carbonato de glicerol a 40°C es de 36 cSt.						

A través de los resultados anunciados por esta tabla, parece que la destilación de «camino corto» permite:

- fraccionar los polímeros y los copolímeros de la composición orgánica según la invención que se manifiestan por poderes espesantes en los destilados y en los residuos (la evolución de las viscosidades en correlación con los pesos moleculares);
- 5 - separar desde el 35 hasta aproximadamente el 55% en peso de los diferentes destilados y de los residuos de la composición orgánica según la invención siguiendo las necesidades y con un caudal aceptable y extrapolable industrialmente.

**Ejemplo 14:** Aplicación de las composiciones orgánicas según la invención para la lubricación: propiedades espesantes.

10 Las composiciones orgánicas según la invención que proceden de los ejemplos nº 1 a 4 son totalmente solubles en el carbonato de glicerol (CG) y en el agua. Se prueban en disolución en estos dos disolventes, o bien como tales.

15 En el ámbito de los lubricantes industriales, la viscosidad es un parámetro fundamental y condiciona el espesor de la película lubricante. Para los usuarios se propone una gama de viscosidades, correspondiendo cada viscosidad a una aplicación determinada: existe una clasificación ISO basada en la viscosidad (ISO 3448) de los lubricantes industriales, y permite diferenciar entre sí estos lubricantes. Por ejemplo, la indicación «ISO 46» quiere decir que el lubricante así indicado posee una viscosidad cinemática de 46 cSt ( $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) con una desviación de  $\pm 10\%$ , medida a 40°C.

Todos los datos experimentales se reúnen en la tabla 4.

**Tabla 5:** Composición orgánica según la invención en disolución de carbonato de glicerol y como tal.

Composición orgánica surgida del ejemplo:	ISO46 (% de mezcla)	ISO68 (% de mezcla)	Como tal a 100°C	Como tal a 40°C
2			8,07	94,1
3		19		30200
1	65		62	6,1
4	13		365	18200

Así, para tener una clasificación:

- 20 - de grado ISO46, hace falta una mezcla de un 65% en peso de la composición orgánica según la invención con un 35% en peso de carbonato de glicerol,
- de grado ISO68, hace falta una mezcla de un 19% en peso de la composición orgánica según la invención con un 81% en peso de carbonato de glicerol.

Finalmente, la composición según la invención está sometida como tal a una medida de la viscosidad a 100°C y a 40°C.

25 **Tabla 6:** Composición orgánica según la invención en disolución en agua y como tal.

Composición orgánica surgida del ejemplo:	ISO46 (% de mezcla)	ISO68 (% de mezcla)	Como tal a 100°C	Como tal a 40°C
3	70 (42 cSt)			
3				30200
4	70 (49 cSt)		365	18200

Estos ejemplos muestran que las composiciones orgánicas según la invención (liberadas de residuos catalíticos insolubles) son perfectamente solubles en agua, en carbonato de glicerol, en todos los disolventes polares, y que en estos medios son muy buenas espesantes a pesar de sus relativamente bajos pesos moleculares.

30 **Ejemplo 15 :**

Propiedades antidesgaste y de extrema presión:

35 Estas propiedades se han medido con una máquina denominada «máquina o ensayo de 4 bolas» de acuerdo respectivamente con las normas ASTM D4172 y D2783. Tras la prueba en presencia de lubricantes se ha determinado la huella de desgaste de una bola (en mm) bajo una carga constante (40 kg), girando sobre otras 3 bolas, o bien la carga de soldadura de las bolas (carga creciente). Los siguientes ejemplos se han realizado con bolas de acero 100C6 en comparación con los fluidos hidráulicos comerciales HFC y HFDU estándar del mercado y de acuerdo con la recomendación CETOP R97H de fluidos hidráulicos difícilmente inflamables y que constituyen las referencias de comparación.



**Tabla 7:**

Composición orgánica surgida del ejemplo:	Disolvente	Diámetro (mm)	Carga de soldadura (kg)
2	Tal cual	0,74	300
3	Tal cual	0,40	300
1	Tal cual	0,95	330
3	Carbonato de glicerol	0,87	230
1	Carbonato de glicerol	0,85	200
4	Carbonato de glicerol	0,85	260
4	Agua	0,56	200
4	Agua	0,57	170
HFC (ISO46)	Agua	0,65	100
HFDU (ISO46)	Ésteres vegetales	0,60	150

Igualmente se han realizado los mismos ensayos sobre bolas INOX (304L).

**Tabla 8:**

Composición orgánica surgida del ejemplo:	Disolvente	Diámetro (mm)	Carga de soldadura (kg)
2	Tal cual		170
3	Carbonato de Glicerol		150

5

Las composiciones orgánicas según la invención están, como en los ejemplos precedentes, disueltas en un disolvente (grado ISO46 ó 68) antes del ensayo o tal cuales.

Se ha constatado que todos los ensayos conducidos a partir de composiciones orgánicas según la invención puestas en práctica tal cual, se disuelven en carbonato de glicerol o en agua, y conducen a unos resultados al menos iguales a los procurados por los testigos, pero prácticamente siempre superiores a los de estos testigos.

10

**Ejemplo 16:** Propiedades antifricción: (figura 6)

El comportamiento antifricción de las composiciones orgánicas según la invención determinado por medio de un tribómetro Cameron Plint (de geometría cilíndrica/plana en acero 100C6), en movimiento recíproco a una frecuencia de 6 Hz, en deslizamiento puro con una velocidad de deslizamiento de 10 cm/s y una carga máxima de Hertz de 845 MPa. Las composiciones según la invención de la composición testigo HFDU ISO46 estaban a temperatura ambiente a la salida. Los coeficientes de frotamiento y de desgaste de los productos ensayados son, con mucho, superiores con respecto al testigo, como muestra la tabla, que sigue:

15

**Tabla 9:**

Composición orgánica surgida del ejemplo:	Coefficiente de frotamiento	Desgaste en micrómetros
3	0,08	Aproximadamente 2 µm
4	0,07	Aproximadamente 2 µm
Testigo HFDU ISO46	0,14	20 µm

20

La figura 6 muestra igualmente la estabilidad de los coeficientes de frotamiento en carga en función del tiempo, mostrando la durabilidad de los comportamientos bajo tensión.

Estas propiedades (antidesgaste, modificador de la fricción, «extrema presión» se buscan particularmente en los lubricantes en general, pero más particularmente en los lubricantes de deformación (troquelado, extrusión, embutido,

estirado, trefilado, etc.) y de mecanizado (rodaje, rectificación, aterrajado, etc.) de los aceros y de otros materiales metálicos...

**Ejemplo 17:** Propiedades reológicas a bajas temperaturas: búsqueda de un efecto anticongelante.

5 La fluidez de los lubricantes industriales a baja temperatura, por ejemplo, en el caso de los fluidos hidráulicos, es una propiedad particularmente buscada en las regiones frías y en el arranque (de instalaciones). Esta propiedad se ha evaluado según la norma ASTM D97.

Para realizar esto la composición orgánica surgida del ejemplo 4 se ha disuelto en carbonato de glicerol para obtener un grado de viscosidad ISO46 igual al de los 2 testigos estándar del mercado.

**Tabla 10:**

Composición orgánica surgida del ejemplo 4		Disolvente	Punto de fluidez (°C)
		Carbonato de Glicerol	-40
Testigos	HFDU (ISO46)	Ésteres vegetales	-24
	HF (ISO46)	Bases minerales	-24
	HFC (ISO46)	Agua	-30

10

Se ha constatado que la composición según la invención revela una excelente resistencia al frío con respecto a los testigos.

**Ejemplo 18:** Propiedades surfactantes:

15

Se han medido las tensiones superficiales de las disoluciones, todas con un grado de viscosidad ISO46 (excepto carbonato de glicerol y agua) a 25°C mediante un tensiómetro de anillo, y muestran las propiedades surfactantes de estas mezclas, sobre todo en un medio acuoso, y en comparación con un poliglicerol.

**Tabla 11:**

	carbonato de glicerol	Agua	Poliglicerol comercial (Solvay) 76% en peso en agua Testigo	Composición según la invención procedente del ejemplo 3 (70% en peso en agua)	Composición según la invención procedente del ejemplo 4 (65% en peso en carbonato de glicerol)	Composición según la invención procedente del ejemplo 7 (88,5% en peso en agua)
Densidad (1)	1,386	1	1,1991	1,210	1,366	1,298
Tensión superficial (2)	53,81	70	62,39	33,45	51,72	48,09
(1) obtenida a 25°C (densímetro)						
(2) obtenida a 25°C						

Composición disuelta en carbonato de glicerol según la norma ISO46.

20

**Ejemplo 19:** Estabilidad a la hidrólisis y a la oxidación (figura 7)

Se ha disuelto la composición orgánica según la invención surgida del ejemplo 3 en carbonato de glicerol para obtener un grado de viscosidad ISO46. Esta composición orgánica diluida se ha sometido a un burbujeo de aire (10 litros/h calentado a 95°C) en presencia de virutas de fundición y de una lámina de cobre. El estado de degradación de la composición según la invención se ha seguido por el aumento de la viscosidad con el tiempo, medida en cSt.

25

Se ha sometido el fluido testigo HFDU ISO46 a base de ésteres vegetales a las mismas condiciones experimentales de comportamiento.

**Ejemplo 20:** Resistencia a la inflamación

a) Ensayo de chorro pulverizado «desprendimiento de calor de una llama estabilizada» («Comisión Europea» informe de

la 7ª edición de Luxemburgo: Exigencias y ensayos aplicables a los líquidos difícilmente inflamables utilizados para las transmisiones mecánicas y las regulaciones (hidrostáticas e hidrocínicas).

El principio es el siguiente: en una cámara de combustión en la cual circula aire, un chorro pulverizado compuesto por líquido (producto a ensayar) y aire a presión se somete a una llama definida por un quemador de gas. Se miden las temperaturas de los humos y del gas a la salida y del aire a la entrada con y sin el chorro, y se determina un índice de inflamabilidad (RI), y al mismo tiempo, se miden la longitud de la llama (RL), la densidad óptica de los humos, etc. Siguiendo principalmente los dos primeros parámetros se proporciona una clasificación de peligrosidad frente a la inflamación en la siguiente tabla, cuanto más elevados sean el RI o el RL, más difícilmente inflamable será el fluido hidráulico y menor su longitud de llama.

**Tabla 12:** INFLAMABILIDAD (clasificación principal)

Clase	A	B	C	D	E	F	G	H
índice de inflamabilidad RI	> 100	100-80	79-65	64-50	49-36	35-25	24-14	<14
(longitud de la llama) RL	> 100	100-56	55-51	50-11	10-7	<7		

Las composiciones según la invención se han realizado en agua y en el carbonato de glicerol en comparación con unas muestras comerciales estándar, todas de grado ISO46, habiendo sido sometidas a esta prueba, nuevas y después de un cizallamiento mecánico en la prueba «Bosch» (CETOP RP112H), 250 ciclos, permitiendo esta prueba evaluar la estabilidad del índice de inflamabilidad de los productos en funcionamiento en las centrales hidráulicas.

**Tabla 13:** RI de compuestos con los testigos comerciales estándar

Muestras Probadas	Disolvente	RI	Estabilidad RI en funcionamiento
HFDU (ISO46)	Ésteres vegetales	6-14	Estable
HFDU (ISO46)	Ésteres vegetales + aditivos antivaho	13-28	Inestable: <14
HFC (ISO46)	Agua (40%)	65-75	Estable
HFDR (ISO46)	Ésteres de fosfatos	30-35	Estable
Ejemplo 4	Carbonato de glicerol	25	Estable
Ejemplo 5	Agua (30%)	75	Estable

**Tabla 14:** RI y RL de compuestos con los testigos

Muestras Probadas	Disolvente	RI	RL
HFDU (ISO46)	Ésteres vegetales + ésteres de fosfatos + aditivos antivaho	19	7
Composición según la invención del ejemplo 3	Carbonato de glicerol	25	31

b) Igualmente se ha medido el calor de combustión (kJ/g) según la norma ASTM D240. El calor de combustión caracteriza la energía calorífica desprendida por un compuesto en combustión. Cuanto más elevado sea este valor, mejor carburante es el compuesto, y más se mantiene el «fuego» por ese factor que es la temperatura.

**Tabla 15:**

Muestras	Calor de combustión (kJ/g)
Aceites minerales	44
Heptano	40,2
Ésteres vegetales	38,2
Ésteres de fosfatos	34,8
Etanol	26,4

Metanol	19,6
Composición según la invención del ejemplo 3 en carbonato de glicerol según el grado ISO46	14,5
Composición según la invención del ejemplo 2 en carbonato de glicerol según el grado ISO46	14,3
Testigo de HFC (40% de agua) ISO46	12,6

**Ejemplo 21:**

Compatibilidad con las juntas elastoméricas

- 5 La composición orgánica según la invención procedente del ejemplo 4 se ha sometido a una prueba de compatibilidad con las juntas de estanqueidad de diferentes tipos de elastómeros según la norma ISO672 y se revela «compatible» según estas normas.

**Tabla 16:**

Elastómero	T°C/ duración h	Volumen %	Dureza DIDC	Tensión de ruptura %	Alargamiento %
NBR (1)	100°C/68 h	3,17	-5	0,22	-1,37
EPDM (2)	100°C/68 h	0,02	-2	4,89	5,44
FPM (3)	100°C/68 h	1,07	1	-13,42	28,58

(1) NBR: Nitrilo/Butilo/Caucho  
 (2) EPDM: Etileno/Propileno/Dieno  
 (3) FPM: Polímero fluorado

**Ejemplo 22:**

- 10 Biodegradabilidad

La composición orgánica según la invención surgida del ejemplo 4 se ha sometido a una prueba de biodegradación según la norma OCDE 301 B, determinándose su índice de biodegradabilidad en un 90,8% al cabo de 28 días.

**Ejemplo 23:**

Barro de perforación para tuneladoras o explotaciones petrolíferas:

- 15 Los barros de perforación están constituidos por bentonita (una arcilla específica) y por aditivos orgánicos y minerales diversos. De entre sus numerosas características, su reología, es decir, su propiedad de fluidez (viscosidad) es esencial en las diferentes fases de utilización. Para determinar la capacidad de las composiciones orgánicas según la invención para ser utilizadas en los barros de perforación, la composición según la invención, surgida del ejemplo 3 se ha puesto en práctica un barro de perforación con una base de bentonita a 30 g/l en agua.

- 20 Se han preparado otras muestras de barros de perforación a título de testigo (30 y 60 g/l), y otras recibieron carbonato de glicerol o poliglicerol. La reología de cada una de estas muestras se ha evaluado por medio de un viscosímetro rotativo FANN, que da un perfil de viscosidad dinámica en milipascales por segundo (mPa.s) en función del cizallamiento experimentado en el segundo -1 (S-1), siendo esta viscosidad dinámica proporcional a la velocidad de rotación del móvil del viscosímetro: una extrapolación de estas medidas conduce a una única fluidez medida en Pascales (Pa).

- 25 En la práctica se busca en general una sola fluidez elevada acompañada de una viscosidad dinámica de 1021 S<sup>-1</sup> lo más baja posible, para tener un barro de perforación que se bombee fácilmente y que cree una «torta» muy espesa en el frente de ataque de la herramienta sobre el terreno, que asegure una estanqueidad perfecta en los dos sentidos y, gracias a una sustentación importante, facilite una evacuación de los residuos de los terrenos excavados.

- 30

**Tabla 17:**

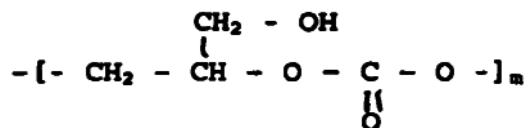
	Viscosidad a 85 S <sup>-1</sup>	Viscosidad a 170 S <sup>-1</sup>	Viscosidad a 340 S <sup>-1</sup>	Viscosidad a 511 S <sup>-1</sup>	Viscosidad a 1021 S <sup>-1</sup>	Umbral de fluidez (Pa)
Barro de perforación bentonita a 30 g/l (1) Testigo 1	5,4	5,4	5,25	5,3	6,75	Débil, no medible
(1) + 0,5% de carbonato de glicerol	36,6	23,1	15,3	12,4	9,65	2,64
(1) + 0,5% de la composición del ejemplo 4	109,8	61,8	35,55	26,1	16,75	8,98
(1) + 0,5% de poliglicerol	10,2	8,7	7,35	6,8	7,55	Débil, no medible
Barro de perforación bentonita a 60 g/l Testigo 2	67,8	45,9	31,8	25,7	19,3	6,5

La composición orgánica según la invención revela cualidades propias de su utilización en el ámbito de los barros de perforación.

REIVINDICACIONES

5 1. Composición orgánica que presenta unas características de gran estabilidad térmica, de resistencia al fuego, de multifuncionalidad tribológica, de biodegradabilidad, de no toxicidad y de ecotoxicidad, de resistencia a la oxidación y a la hidrólisis con un alto poder tensioactivo, unas excelentes propiedades reológicas, eléctricas, que se caracteriza porque comprende al menos:

a) policarbonatos de glicerol representados por la fórmula general:



en la cual «m» es al menos igual a 2, y toma un valor comprendido entre 2 y 100;

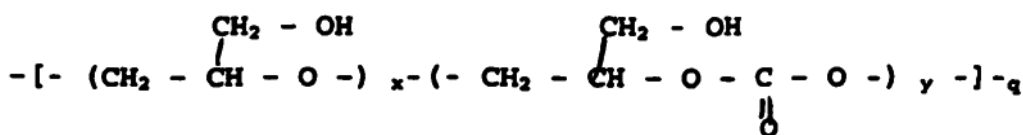
b) poligliceroles que responden a las fórmulas generales



10

en la cual «n» y «p» son al menos igual a 2, tomando cada uno un valor comprendido entre 2 y 150;

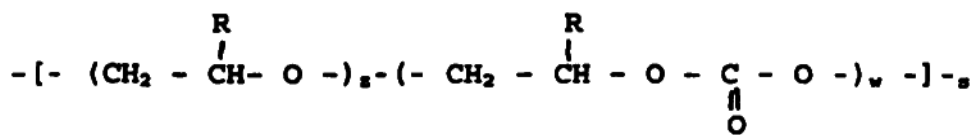
c) copolímeros [carbonato de (α-hidroxi)metil oxietileno (α-hidroxi)metil etileno] representados por las fórmulas generales:



15

en la cual «x» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, «y» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100 y «q» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100.

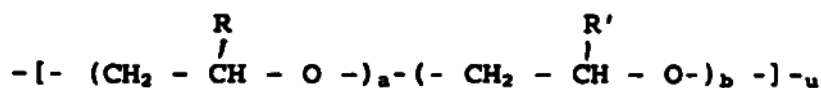
d) eventualmente copolímeros [carbonato de (α-alquil) oxietileno/(α-alquil) etileno] representados por la fórmula general:



20

en la cual «z» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, «w» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100 y «s» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, mientras que R es H o una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

e) eventualmente copolímeros [(α-alquil) oxietileno/(α-hidroxi)alquil oxietileno] representados por la fórmula general:



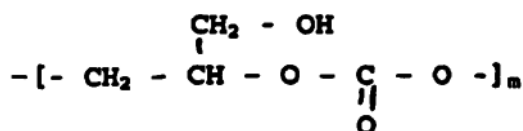
25

en la cual «a» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, «b» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100 y «u» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, mientras que R es H o una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y R' es una cadena hidrocarbonada hidroxilada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

2. Composición orgánica según la reivindicación 1, **caracterizada porque** contiene:

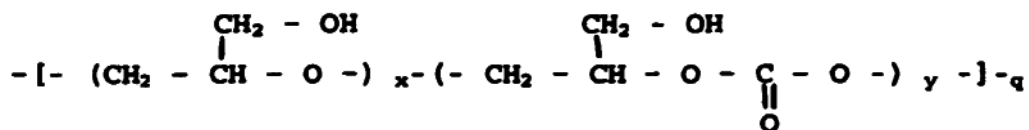
30

- del 5% en peso al 85% en peso de policarbonato de glicerol
  - del 15% en peso al 50% en peso de poliglicerol
  - del 0,1% en peso al 50% en peso de poli [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno]
  - 5 - del 0% al 50% en peso de copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno] en los cuales el  $\alpha$ -alquilo está escogido del grupo formado por hidrógeno y una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y el  $\alpha$ -hidroxialquilo es una cadena hidroxilada de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.
3. Composición orgánica según al menos una de las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizada porque** contiene igualmente:
- del 0,1% en peso al 60% en peso de carbonato de glicerol
  - del 5% en peso al 50% en peso de glicerol
- 10 - del 1% en peso al 5% en peso de una mezcla de carbonatos orgánicos distintos al carbonato de glicerol y a los alcoholes coproducidos de reacciones.
4. Composición orgánica según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2 **caracterizada porque** la proporción de policarbonato de glicerol/poliglicerol está comprendida entre 0,25 y 6.
- 15 5. Composición orgánica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizada porque** el peso molecular medio de cada polímero presente en dicha composición, medido por espectrometría de masas MS-FAB, está comprendido entre 100 g/mol y 10.000 g/mol.
6. Composición orgánica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizada porque** posee un índice de hidroxilos medido comprendido entre 200 y 1.200 miligramos de KOH por gramo de muestra, y preferiblemente entre 650 y 1000 (Norma NFT 60/213).
- 20 7. Composición orgánica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizada porque** su viscosidad está comprendida entre 50 y 50.000 centistok (cSt) a 40°C.
8. Policarbonatos de glicerol, homopolímeros, que como productos nuevos, responden a la fórmula general:



en la cual «m» es al menos igual a 2, y toma un valor comprendido entre 2 y 100.

- 25 9. Copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno] representados por la fórmula general:



en la cual «x» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100, «y» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100 y «q» es al menos igual a 2 y toma un valor comprendido entre 2 y 100.

- 30 10. Copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno] según la reivindicación 9 extraídos de la composición orgánica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35 11. Procedimiento de producción catalítica de una composición orgánica, que comprende al menos unos policarbonatos de glicerol mezclados con otros compuestos útiles, en particular, los poligliceroles, los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno], eventualmente los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -alquil) etileno], eventualmente copolímeros [( $\alpha$ -alquil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroxialquil) oxietileno], carbonato de glicerol y/u otros carbonatos orgánicos, el glicerol y/u otros compuestos coproducidos y/o residuales, mediante una polimerización catalítica en un medio de reacción heterogéneo que comprende una fase orgánica líquida formada por al menos un compuesto donante de funciones hidroxilo y al menos un compuesto donante de funciones carbonato, una fase sólida que puede estar solubilizada, formada por un catalizador que contiene sitios activos en el sentido de Lewis y/o de Bronsted y una fase gaseosa ambiental, estando el medio de reacción calentado, **caracterizado porque** la polimerización catalítica se realiza:
- 40

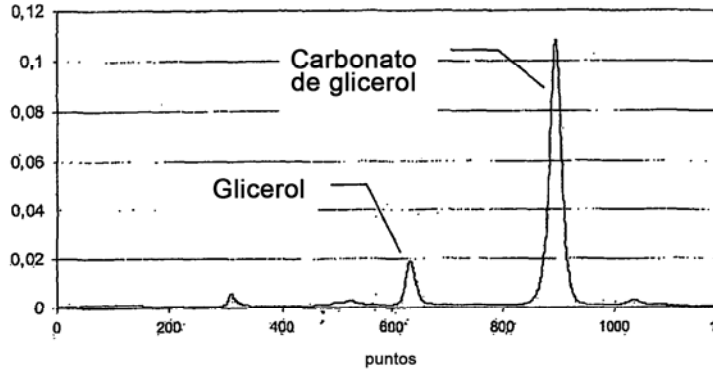
- en una primera etapa, llevando el medio de reacción heterogéneo a una temperatura de como mucho 160°C, sometiendo el medio de reacción y la fase gaseosa ambiental a una presión al menos igual a  $10^5$  Pascal, controlando el flujo de los coproductos de reacción a lo largo de toda esta etapa,
  - después en una segunda etapa, desde que se produce el comienzo del desprendimiento de CO<sub>2</sub>, llevando el medio de reacción heterogéneo a una temperatura al menos igual a la temperatura final de la primera etapa, sometiendo la fase gaseosa que contiene el CO<sub>2</sub> generado *in situ* a una presión igual a al menos  $2,5 \cdot 10^3$  Pascal y controlando el desprendimiento gaseoso naciente.
- 5
12. Procedimiento de producción catalítica según la reivindicación 11 **caracterizado porque** las cantidades de compuestos donantes de funciones hidroxilo y de compuestos donantes de funciones carbonato presentes en el medio de reacción son de aproximadamente 0,65 a 2,00 moles, y preferiblemente de 0,80 a 1,20 moles de compuestos donantes de funciones carbonato por un mol de compuestos donantes de funciones hidroxilo.
- 10
13. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 ó 12 **caracterizado porque** los compuestos donantes de funciones hidroxilo son escogidos del grupo constituido por el glicerol, el glicidol, el etilenglicol, los propanodiolos, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-métanol, tomados solos o mezclados.
- 15
14. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** los compuestos donantes de funciones carbonato son escogidos del grupo constituido por la urea, los carbonatos de alquileo cíclicos, en particular el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de butileno, los carbonatos de dialquilo, en particular el carbonato de dietilo, y el carbonato de dimetilo.
- 20
15. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 14 **caracterizado porque** la reacción catalítica de polimerización se inicia a través de una carbonatación directa poniendo en práctica un compuesto donante de funciones hidroxilo que es el glicerol y un compuesto donante de funciones carbonato que es la urea.
- 25
16. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 15 **caracterizado porque** la reacción catalítica de polimerización se inicia a través de una transcarbonatación poniendo en práctica al menos un compuesto donante de funciones hidroxilo escogido del grupo constituido por el glicerol, el glicidol, el etilenglicol, los propanodiolos, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, y al menos un compuesto donante de funciones carbonato escogido del grupo constituido por los carbonatos de alquileo cíclicos, en particular el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, el carbonato de butileno y los carbonatos de dialquilo, en particular, el carbonato de dimetilo y el carbonato de dietilo.
- 30
17. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** el catalizador que interviene en la reacción catalítica es escogido de entre las sales metálicas del grupo constituido por los sulfatos, los fosfatos, los nitratos metálicos, preferiblemente de entre los sulfatos metálicos del grupo formado por el sulfato de cinc, el sulfato de manganeso, el sulfato de magnesio, el sulfato de níquel, el sulfato de hierro, el sulfato de cobalto, y el sulfato de sodio.
- 35
18. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** el catalizador que interviene en la reacción catalítica es escogido de entre los óxidos metálicos simples, en particular, el óxido de cinc, de magnesio, de estaño, de níquel y de hierro, de cobalto, de manganeso, o de entre óxidos metálicos dobles, en particular, el óxido de estaño y sodio, el óxido de cinc y sodio, el óxido de magnesio y sodio.
- 40
19. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** el catalizador puesto en práctica es escogido de entre las arcillas de la familia de las atapulgitas (ceolitas) de fórmula general:
- $$\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OHH}^+)_4, 4 \text{H}_2\text{O}$$
- en la cual el magnesio puede ser sustituido total o parcialmente por aluminio, siendo estas arcillas unos complejos de óxidos metálicos y de funciones base metálicas.
- 45
20. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** el catalizador es escogido del grupo constituido por unos compuestos químicos solubles en el medio de reacción, en particular el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, las aminas soportadas, los alcoholatos metálicos, en particular el metilato o el etilato de sodio, el glicerol.
- 50
21. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** el catalizador es una resina de intercambio iónico escogida del grupo de las resinas catiónicas sobre las cuales se fijan metales, en particular, el cinc, el magnesio, el estaño, y del grupo de las resinas macroporosas aniónicas, hidroxiladas o bicarbonatadas.
22. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** el catalizador es un compuesto organometálico escogido preferiblemente del grupo constituido por los organomagnésicos, los organocínquicos, los organoestánicos.



23. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 22 **caracterizado porque** el catalizador se introduce en el medio de reacción a razón de un 0,01% en peso al 5% en peso con respecto al compuesto donante de funciones hidroxilo introducido en el medio de reacción.
- 5 24. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** la presión aplicada al medio de reacción en el transcurso de la primera etapa está comprendida preferiblemente entre  $2 \cdot 10^2$  y  $5 \cdot 10^4$  Pascal.
25. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** la presión aplicada al medio de reacción en el transcurso de la segunda etapa está comprendida preferiblemente entre  $2,5 \cdot 10^3$  y  $2,5 \cdot 10^6$  Pascal.
- 10 26. Procedimiento de producción catalítica según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado porque** la temperatura a la cual se lleva el medio de reacción en el transcurso de la segunda etapa es igual a al menos la temperatura final de la primera etapa, y es escogida preferiblemente en el intervalo comprendido entre 180°C y 220°C.
27. Aplicaciones tomadas solas o en mezcla de la composición orgánica, de los policarbonatos de glicerol, de los copolímeros [carbonato de ( $\alpha$ -hidroximetil) oxietileno/( $\alpha$ -hidroximetil) etileno],
- 15 extraídos de dicha composición según las reivindicaciones 1 a 7 o incluso resultante del procedimiento según las reivindicaciones 11 a 26 en los ámbitos técnicos, de los lubricantes y aditivos lubricantes de los fluidos hidráulicos, en particular aquellos resistentes al fuego, los agentes lubricantes, más particularmente los lubricantes industriales y de estos los lubricantes para el trabajo y la deformación de los metales, los agentes de desmoldeo, los productos para el tratamiento y la decoración de la madera, en los compuestos resistentes al fuego, en la ignifugación, de la detergencia,
- 20 de los aditivos tensioactivos, los espesantes y dispersantes de la exploración y de la producción petrolífera, del tratamiento de las aguas, de la cosmética, de la farmacia, de la alimentación y de los intermediarios de la química.

**Cromatograma de HPLC**  
**Medio de reacción de la primera etapa del ejemplo 2**

Absorción (unidad de absorción)

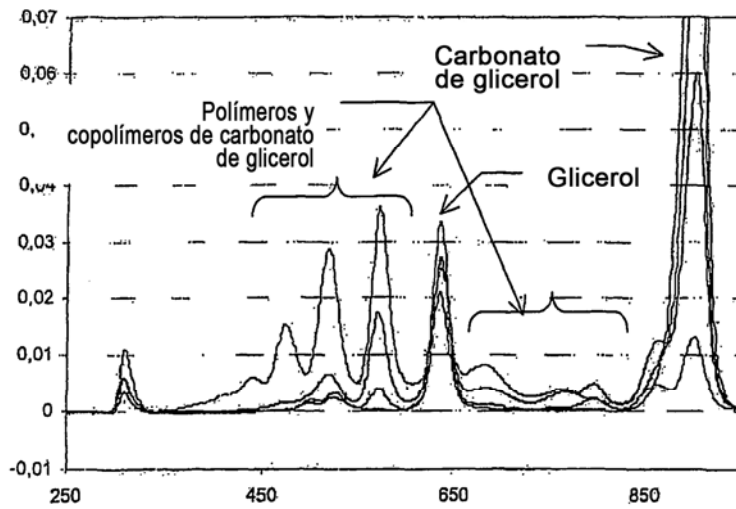


Puntos = unidades representativas de un volumen de eluyente acidificado

**Figura 1**

**Cromatograma de HPLC en columna ácida**  
**Medio de reacción del final de la segunda etapa del ejemplo 2**

Absorción (unidad de absorción)



Puntos = unidades representativas de un volumen de eluyente acidificado

**Figura 2**

Espectrometría de masas

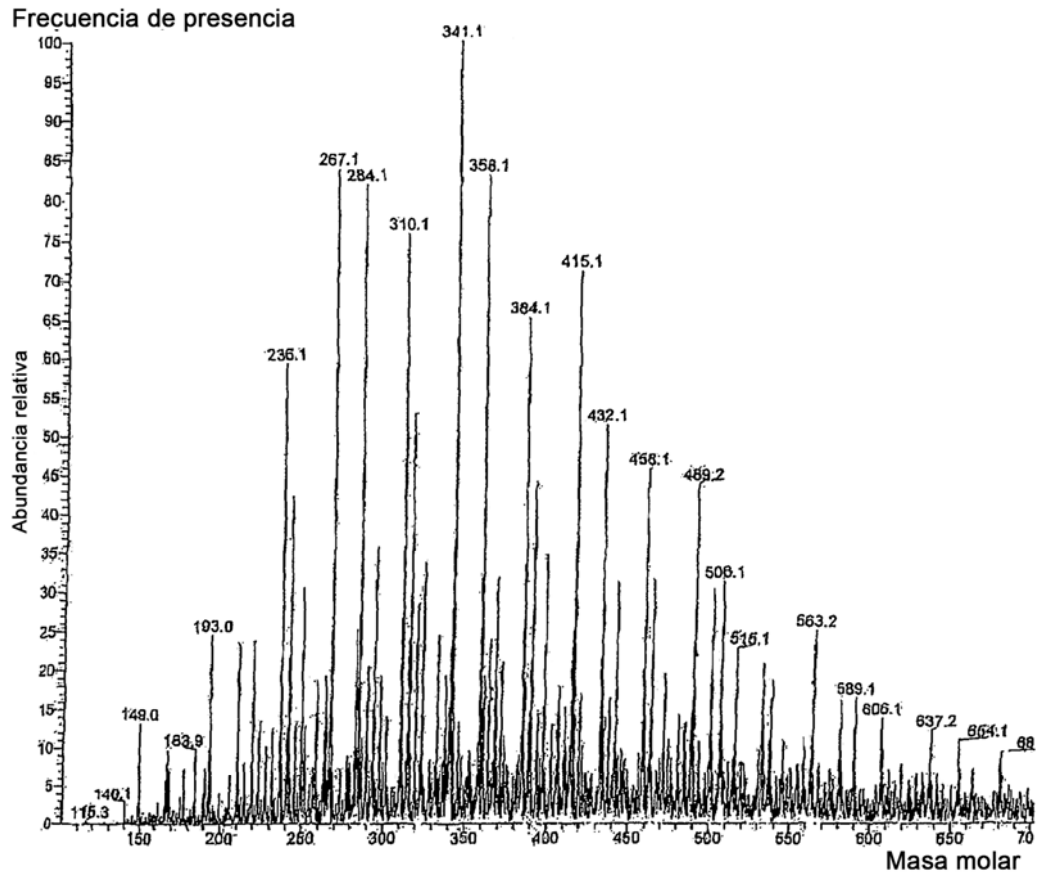


Figura 3

Espectro infrarrojo de la composición surgida del ejemplo 4

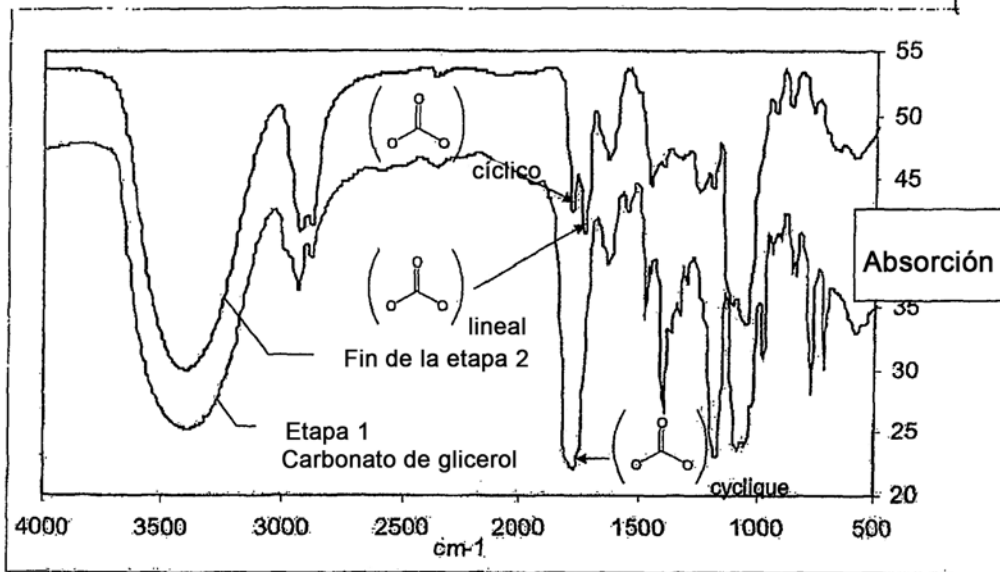


Figura 4

Comparación de los análisis mediante GPC para mezclas surgidas de la segunda etapa con unas temperaturas operativas según las tablas 1 y 2

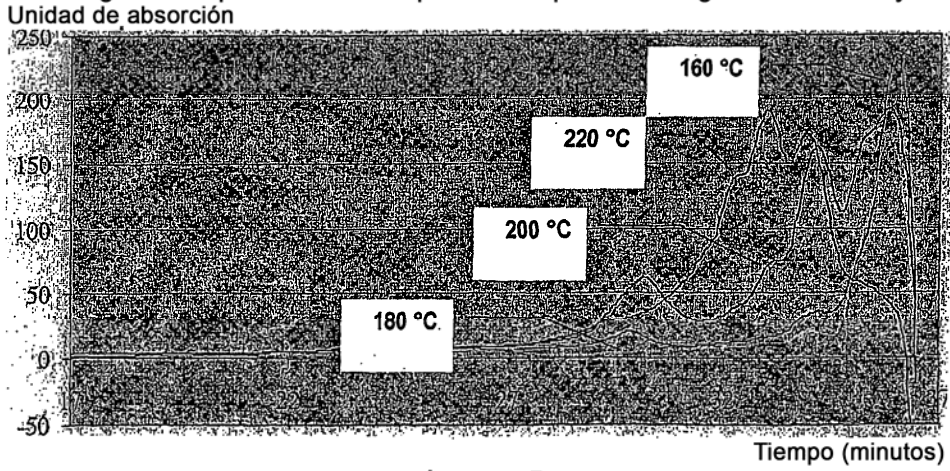


Figura 5

### Prueba de desgaste

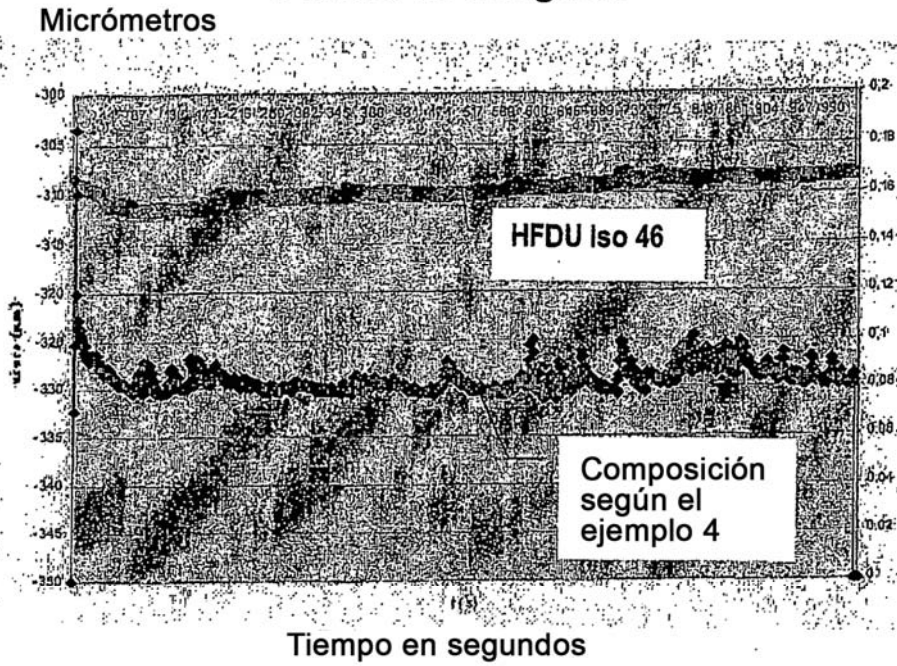


Figura 6

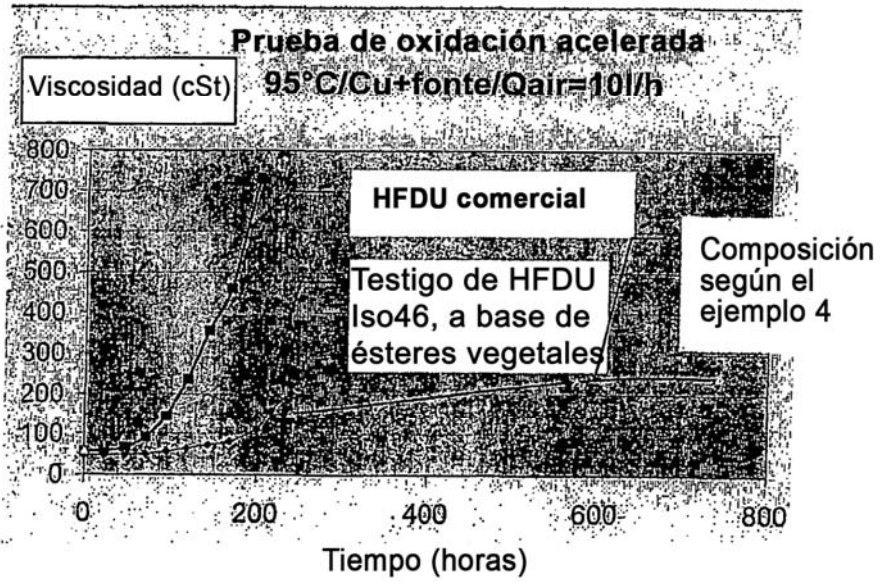


Figura 7

## DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido  
 5 recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

### Documentos de patente indicados en la descripción

- 10
- US 2915529 A [0012]
  - EP 0739888 A [0013] [0064]
  - FR 2778182 [0015]
  - FR 1182439 [0022]
  - US 5721305 A [0026]

### Literatura no citada en la descripción

- 15
- *Polymer letters*, 1971, vol. 14, 169-165 [0024]
  - *Makromol. Chem*, 1990, vol. 191, 465-472 [0024]
  - « dégagement de chaleur d'une flamme stabilisée » (« Commission Européenne ». Exigences et essais applicables aux liquides difficilement inflammables utilisés pour les transmissions mécaniques et les régulations (hydrostatiques et hydrocinétiques) [0131]