

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 924**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012 E 12702028 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2678373**

54 Título: **Polímeros a base de carbonato de glicerol y una amina**

30 Prioridad:

22.02.2011 EP 11155406

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.01.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**RAETHER, ROMAN BENEDIKT y
BRAND, FABIEN JEAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 924 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

Polímeros a base de carbonato de glicerol y una amina

5 La presente invención se refiere a un polímero y al procedimiento de polimerización correspondiente así como al uso de los polímeros de acuerdo con la invención por ejemplo como emulsionante, como regulador de espuma, como reforzador de espuma, como antiespumante, para la dispersión de sólidos, como humectante para superficies duras o como tensioactivo para fines de lavado o de limpieza. Los polímeros de acuerdo con la invención se basan en carbonato de glicerol y una amina. Como comonomero se utiliza al menos un óxido de alquileo tal como óxido de etileno u óxido de propileno o un carbonato cíclico de fórmula (I) que se define a continuación, tal como carbonato de etileno o carbonato de propileno.

10 El carbonato de glicerol representa un producto químico fundamental con una amplio campo de aplicación. Así, puede reaccionar por ejemplo con anhídridos con la formación de enlaces éster o con isocianatos con la formación de enlaces uretano. Además, el carbonato de glicerol se usa como disolvente en productos cosméticos o en medicina. El carbonato de glicerol es adecuado, debido a su baja toxicidad, su reducida tasa de evaporación, su reducida inflamabilidad y sus propiedades de donación de humedad como agentes humectantes de materiales
15 cosméticos o como disolventes vehiculantes para sustancias de acción medicinal. Además, el carbonato de glicerol puede usarse también como producto de partida en la producción de polímeros. Como alternativa al carbonato de glicerol, en la producción de polímeros puede usarse también epíclorhidrina, glicidol o glicerol, pudiendo variarse, en función de estos derivados de glicerol utilizados como producto de partida, las estructuras de oligómero o de polímero producidas de esta manera.

20 El documento US-A 5.041.688 se refiere a un procedimiento para la producción de poligliceroles que presentan un bajo porcentaje de productos cíclicos, en el que se hace reaccionar glicerol con epíclorhidrina en presencia de un ácido tal como ácido fosfórico y se realiza una esterificación posterior con ácidos carboxílicos de cadena más larga.

25 Sin embargo, en el procedimiento de polimerización que se ha descrito anteriormente son problemas el bajo grado de condensación, la amplia distribución del peso molecular y la consistencia negra, alquitranada del producto, causado por altas cargas térmicas durante la condensación del glicerol.

Estos problemas pudieron vencerse al menos en parte mediante el uso de glicidol de acuerdo con el documento DE-A 199 47 631 y el documento EP-A 1785410 en lugar de glicerol o epíclorhidrina. Por otro lado, el uso de glicidol está asociado a problemas adicionales, debido a sus propiedades carcinógenas y su alta labilidad.

30 El documento DE-A 199 47 631 se refiere a un procedimiento para la producción de polioles a base de glicidol con un grado de polimerización de 1 a 300, una polidispersidad < 1,7 y un contenido en unidades ramificadas de hasta aproximadamente el 30 % (determinado mediante espectroscopía de RMN de ¹³C). En el procedimiento correspondiente se hace reaccionar una disolución que contiene glicidol en forma diluida con un compuesto iniciador con hidrógeno activo bajo catálisis básica. Un procedimiento adicional para la producción de polímeros a base de glicidol se describe en el documento US-A 4.298.764, mediante lo cual pueden producirse n-
35 alquilglicerilalcoholes de cadena larga con una longitud de cadena de n-alquilo de 10 a 20.

40 El documento EP-A 1 785 410 se refiere a monoéteres de poliglicerol no ramificados, que se producen mediante catálisis básica a partir de un alcohol con hasta 30 átomos de carbono y glicidol. Los monoéteres de poliglicerol producidos a este respecto presentan al menos dos fragmentos, que se basan en unidades estructurales de glicerol o de glicidol. El monoéter de poliglicerol presenta un porcentaje de monoéter de al menos el 75 % y un porcentaje de diéter de como máximo el 5 %, determinándose los porcentajes respectivos por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución de fase inversa (RP-HPLC).

45 Como alternativa al producto de partida glicidol se ha propuesto para la preparación de oligogliceroles a través de una polimerización catalizada por base el carbonato de glicerol (4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona) fácilmente accesible a partir de glicerol. Así, G. Rokicki y col., Green Chemistry, 2005, 7, páginas 529 a 539 dan a conocer un procedimiento para la producción de poliéteres alifáticos hiperramificados, que pueden obtenerse como monómeros con el uso de carbonato de glicerol. Los poliéteres alifáticos hiperramificados presentan además unidades terminales con grupos hidroxilo primarios. La polimerización con apertura de anillo de carbonato de glicerol se lleva a cabo catalizada por base con el uso de alcóxidos.

50 Procedimientos análogos para la producción de monoalquiléteres de glicerol o de poliglicerol anfífilos con el uso de carbonato de glicerol como producto de partida, se describen en el documento JP-A 2000 1119 205 o el documento JP-A 11 335 313. En parte pueden utilizarse también alcoholes iniciadores de cadena larga con restos alquilo de hasta 24 átomos de carbono.

55 El documento WO 2010/012562 se refiere a un procedimiento catalítico para la polimerización de carbonatos cíclicos, que se obtienen a partir de fuentes renovables. El tamaño de anillo de los carbonatos cíclicos se encuentra entre 5 y 7 átomos, llevándose a cabo una polimerización con apertura de anillo en presencia de un sistema que comprende una sal de metal tal como triflato y un alcohol. Como carbonato cíclico puede utilizarse también carbonato de glicerol. Los polímeros obtenidos a este respecto presentan unidades estructurales de éster de ácido

carbónico, es decir la polimerización tiene lugar sin escisión de CO₂, dado que se lleva a cabo en presencia de la sal de metal que funciona como catalizador ácido.

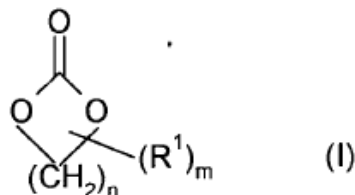
5 El documento DE-A 44 33 959 se refiere a una mezcla de detergentes espumantes con un comportamiento de espuma mejorado, que comprende éteres de glicerol de alquil- y alquilenoligoglicósido así como tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros o zwitteriónicos. Los éteres de glicerol de alquil- y alquilenoligoglicósido contenidos en las mezclas de detergentes se producen mediante eterificación de alquil- y/o alquenioligoglicósidos con glicerol, carbonato de glicerol o directamente con glicerol y/o mezclas técnicas de oligoglicerol. Los éteres de glicerol de alquil- y alquilenoligoglicósido se dan a conocer análogamente en el documento DE-A 43 35 947.

10 N. Kihara y col. (Journal of Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry, volumen 31 (1993); páginas 2765-2773) dan a conocer un procedimiento de producción para polihidroxiuretanos con un peso molecular M_n de 20.000 a 30.000, en el que se hacen reaccionar a través de una poliadición compuestos que presentan dos fragmentos de carbonato cíclico con diaminas tales como hexametildiamina a 70 a 100 °C durante 24 h. Además se describe que pueden hacerse reaccionar carbonatos cíclicos con un tamaño de anillo de 5 de manera sencilla a temperatura ambiente con aminas alifáticas primarias para dar 2-hidroxiuretanos. Las reacciones correspondientes de los carbonatos cíclicos con alcoholes o ácidos carboxílicos así como la aminólisis de los ésteres no tienen lugar, sin embargo, en estas condiciones de reacción.

15 El uso simultáneo de carbonato de glicerol y un comonomero que comprenda óxido de alquileo y/o un carbonato cíclico distinto de carbonato de glicerol, tal como carbonato de etileno, para la producción de polímeros no se ha descrito aún.

El objetivo en el que se basa la presente invención consiste por lo tanto en la provisión de polímeros adicionales a base de carbonato de glicerol así como un procedimiento de polimerización correspondiente. El objetivo se alcanza mediante los polímeros de acuerdo con la invención producidos mediante polimerización de

a) al menos un óxido de alquileo o un carbonato cíclico de fórmula (I)



en la que

n es igual a 1 a 10,

m es igual a 0 a 3 y

R¹ es igual a alquilo C₁-C₁₀, alquenido C₂-C₁₀, arilo o aralquilo,

30 b) carbonato de glicerol y

c) al menos una amina.

Los polímeros de acuerdo con la invención se caracterizan porque pueden presentar estructuras tanto lineales como ramificadas. Dependiendo de las condiciones de polimerización seleccionadas (por ejemplo temperatura) y/o los monómeros utilizados (productos de partida), pueden producirse polímeros con diferentes estructuras, por ejemplo diferentes grados de ramificación, y en consecuencia, perfiles de aplicación variables.

Debido al uso de carbonato de glicerol como monómero, los polímeros de acuerdo con la invención disponen de un número elevado de funcionalidades OH libres. Cada monómero de carbonato de glicerol incorporado da lugar a un sitio de enlace potencial adicional en el polímero, mediante lo cual puede controlarse el grado de ramificación. Mediante las funcionalidades OH libres se consiguen un aumento de la solubilidad en agua, una mejora de la compatibilidad con sales (mayor tolerancia a las sales) así como mayores puntos de enturbiamiento.

Una ventaja adicional puede verse en que debido a los productos de partida utilizados o a las condiciones de polimerización se producen polímeros que, con respecto a la amina incorporada por polimerización (amina iniciadora), no presentan ningún enlace éster propenso a la hidrólisis. Los polímeros de acuerdo con la invención presentan por lo tanto una estabilidad frente al pH mejorada con respecto a los polímeros convencionales, en los que la parte hidrófoba y la parte hidrófila de la molécula anfífila están unidas entre sí a través de un enlace éster. Los polímeros de acuerdo con la invención son preferentemente anfífilos.

El uso de carbonato de glicerol en lugar de glicidol como monómero en la polimerización está relacionado además con la ventaja de que el carbonato de glicerol representa un compuesto de fácil manipulación y no tóxico, que puede

incorporarse por polimerización fácilmente. A diferencia de esto, el glicidol (tal como ya se describió anteriormente) es una sustancia muy peligrosa, que es tóxica y cara y para la que además en muchos países es necesaria una autorización de actividad oficial. Además, en el caso del uso de carbonato de glicerol no son necesarios grupos protectores. Así mismo, el grado de ramificación de los polímeros de acuerdo con la invención puede controlarse mediante el uso de carbonato de glicerol de manera muy sencilla, mediante lo cual pueden producirse una pluralidad de polímeros con diferentes fines de uso.

En el contexto de la presente invención definiciones tales como alquilo C_1-C_{10} , tal como se definió por ejemplo anteriormente para el resto R^1 en la fórmula (I), significan que este sustituyente (resto) es un resto alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 10. El resto alquilo puede ser tanto lineal como ramificado así como eventualmente cíclico. Los restos alquilo que presentan tanto un componente cíclico como un componente lineal entran así mismo en esta definición. Esto mismo es válido también para otros restos alquilo, tales como por ejemplo un resto alquilo C_1-C_3 o un resto alquilo C_1-C_{30} . Eventualmente, los restos alquilo pueden estar sustituidos una o varias veces también con grupos funcionales tales como amino, amido, éter, viniléter, isoprenilo, hidroxilo, mercapto, carboxilo, halógeno, arilo o heteroarilo. Siempre que no se indique lo contrario, los restos alquilo preferentemente no presentan ningún grupo funcional como sustituyentes. Ejemplos de restos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, sec-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, 2-etilhexilo, butilo terciario (terc-bu/t-bu), pentilo, hexilo, heptilo, ciclohexilo, octilo, nonilo o decilo.

En el contexto de la presente invención definiciones tales como alqueno C_2-C_{10} , tal como se definió por ejemplo anteriormente para el resto R^1 en la fórmula (I), significan que este sustituyente (resto) es un resto alqueno con un número de átomos de carbono de 2 a 10. Este resto de carbono es preferentemente monoinsaturado, eventualmente puede estar sin embargo también biinsaturado o poliinsaturado. Con respecto a la linealidad, ramificaciones, partes cíclicas así como sustituyentes eventualmente presentes son válidos los datos acordes al sentido tal como se definió anteriormente por medio de los restos alquilo C_1-C_{10} . Preferentemente alqueno C_2-C_{10} en el contexto de la presente invención es vinilo, 1-alilo, 3-alilo, 2-alilo, cis- o trans-2-butenilo, ω -butenilo.

En el contexto de la presente invención el término "arilo", tal como se definió por ejemplo anteriormente para el resto R^1 en la fórmula (I), significa que el sustituyente (resto) es un compuesto aromático. En el caso del compuesto aromático puede tratarse de un compuesto aromático monocíclico, bicíclico o eventualmente policíclico. En el caso de los compuestos aromáticos policíclicos ciclos eventualmente individuales pueden estar completa o parcialmente saturados. Ejemplos preferidos de arilo son fenilo, naftilo o antracilo, en particular fenilo. Eventualmente el resto arilo puede estar monosustituido o polisustituido también con grupos funcionales, tal como se definió anteriormente para alquilo C_1-C_{10} .

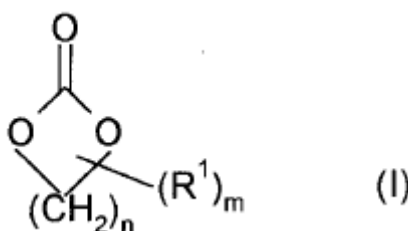
En el contexto de la presente invención el término aralquilo, tal como se definió por ejemplo anteriormente para el resto R^1 en la fórmula (I), significa que un resto alquilo (alqueno) está sustituido a su vez con un resto arilo. En el caso del resto alquilo puede tratarse por ejemplo de un resto alquilo C_1-C_{10} de acuerdo con las definiciones anteriores.

En la fórmula (I) anterior, el resto R^1 puede estar presente una vez ($m = 1$) o varias veces ($m = 2$ o 3). El resto R^1 puede sustituir a este respecto en cualquier átomo de carbono del carbonato cíclico, correspondientemente a su frecuencia, uno o varios átomos de hidrógeno. Siempre que estén presentes varios restos R^1 , éstos pueden estar colocados en el mismo átomo de carbono o en distintos átomos de carbono. Para $m = 0$, el carbonato cíclico correspondiente está no sustituido.

A continuación se precisa adicionalmente la presente invención.

Es objeto de la presente invención en primer lugar un polímero producido mediante polimerización de

a) al menos un óxido de alqueno o un carbonato cíclico de fórmula (I)



en la que

n es igual a 1 a 10,

m es igual a 0 a 3 y

R^1 es igual a alquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , arilo o aralquilo,

- b) carbonato de glicerol y
c) al menos una amina.

Es decir, los polímeros de acuerdo con la invención se producen mediante polimerización de los componentes a) a c) definidos anteriormente. Los procedimientos de polimerización como tal se conocen por el experto, se definen en detalle en el texto posterior con respecto al procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención.

Como componente a) se usa al menos un óxido de alquileo o un carbonato cíclico de la fórmula (I) definida anteriormente. Como componente a) pueden utilizarse también mezclas de 2 o varios óxidos de alquileo y/o carbonatos cíclicos de acuerdo con la fórmula (I). Preferentemente el componente a) contiene un óxido de alquileo o un carbonato cíclico de acuerdo con la fórmula (I).

Los óxidos de alquileo como tal así como compuestos que entran en la fórmula (I) son conocidos en principio por el experto. Siempre que esté presente, el resto R^1 de acuerdo con la fórmula (I) está preferentemente no sustituido, en particular alquilo C_1 - C_{10} no sustituido. De manera especialmente preferente R^1 es metilo, etilo o propilo. Preferentemente m es igual a 0 o 1, en particular m es igual a 0. Preferentemente n es igual a 2 o 3.

Preferentemente el componente a) es un óxido de alquileo, que comprende un monómero, que se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, óxido de 1-penteno, óxido de estireno, epiclorhidrina, glicidol, ácido epoxipropiónico y sus sales, éster alquílico de ácido epoxipropiónico, óxido de 1-hexeno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno u óxido de 1-dodeceno. Además se prefiere que el componente a) es un carbonato cíclico de fórmula (I), seleccionado de carbonato de etileno o carbonato de propileno. Ejemplos de ésteres alquílicos de ácido epoxipropiónico son los ésteres metílicos o etílicos correspondientes así como ésteres superiores.

De manera especialmente preferente el componente a) es al menos un óxido de alquileo, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Como componente b) se usa carbonato de glicerol. El carbonato de glicerol así como los procedimientos para su producción son conocidos por el experto. Preferentemente el carbonato de glicerol se produce a partir de glicerol.

Como componente c) se usa al menos una amina.

Como aminas pueden usarse todas las aminas primarias o secundarias conocidas por el experto así como amoniaco. Las aminas primarias o secundarias pueden ser independientemente entre sí acíclicas, cíclicas, saturadas o insaturadas, así como alifáticas, aralifáticas o aromáticas. Por ejemplo la amina contiene un grupo amino (grupo NH_2 o funcionalidad NH_2), eventualmente pueden utilizarse también aminas con dos o varios grupos NH_2 . Los grupos amino pueden estar a su vez monosustituídos o polisustituídos, pudiendo contener los sustituyentes eventualmente grupos funcionales adicionales tales como un grupo hidroxilo (grupo OH o funcionalidad OH).

Aminas preferidas son polietileniminas (comercialmente disponibles por ejemplo con el nombre Lupasol®, BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) con pesos moleculares de 500 a 1.000.000 g/mol, alquilaminas lineales o ramificadas, tales como monometilamina, monoetilamina, mono-2-propilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, 2-propilheptilamina, decilamina, dodecilamina, tridecilamina, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, dihexilamina, di(2-etilhexil)amina o di(tridecil)amina.

Aminas preferidas adicionales son alquilaminas que contienen grupos éter, tales como 3-metoxipropilamina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina o 3-(2-etilhexiloxi)propilamina, polieteraminas tales como las polieteraminas comercialmente disponibles D230, D400 así como D2000 (BASF SE) o politetrahidrofuranamina 1700, polieteramina T403 y T5000 (BASF SE).

Además aminas preferidas son aminas con sustituyentes saturados cíclicos o anilina y sus derivados, etilendiamina, 1,3-dipropandiamina, 1,2-propandiamina, neopentandiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, isoformandiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, 3-(metilamino)propilamina, 3-(ciclohexilamino)propilamina, 2-(dietilamino)etilamina, 3-(dimetilamino)propilamina, 3-(dietilamino)propilamina, dietilentriamina, dipropilentiamina, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina ("N3-amina"), N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina ("N4-amina"), bis(3-dimetilaminopropil)amina, bis(2-dimetilaminoetil) éter, N-(3-aminopropil)-imidazol, monoetanolamina, 3-amino-1-propanol, propan-2-ol-amina ("isopropanolamina"), 5-amino-1-pentanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, aminoetiletanolamina, N-(2-Hhidroxietil)-1,3-propandiamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, N-butiletanolamina, dietanolamina, 3-((2-hidroxietil)amino)-1-propanol, diisopropanolamina, piperazina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, 1-(2-hidroxietil)-piperazina o N-(2-aminoetil)piperazina. Además pueden usarse formamida, N-metilformamida, dimetilformamida o N-metilacetamida, así mismo urea, N,N'-dimetilurea, etilenurea, N-(2-hidroxietil)-etilenurea y sarcosina o sales de sarcosina tales como por ejemplo sal de sodio de sarcosina.

De manera especialmente preferente el componente c) es una amina seleccionada de hexilamina, 2-etilhexilamina,

2-propilheptilamina, decilamina, dodecilamina, tridecilamina o polietileniminas. Estas últimas se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo con el nombre Lupasol® (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) con pesos moleculares de 500 a 1.000.000 g/mol.

5 Los componentes a) a c) pueden encontrarse uno con respecto a otro en relaciones discrecionales. En una forma de realización de la presente invención el componente c) se utiliza preferentemente en del 0,1 al 80 % en peso, en particular en del 0,2 al 65 % en peso, (con respecto a la cantidad total de componente a) a c)).

10 Los polímeros de acuerdo con la invención pueden producirse de acuerdo con procedimientos de polimerización conocidos por el experto. Preferentemente la polimerización se realiza como poliadición iniciada con base y/o en la polimerización se utiliza una base (adicional). La poliadición y/o polimerización puede llevarse a cabo en cambio también sin el uso de una base adicional. Siempre que se utiliza una base, se trata a este respecto de un compuesto que presenta una mayor basicidad (mayor valor de pH) que la amina de acuerdo con el componente c). En consecuencia, pueden utilizarse también aminas como base en el sentido de la presente invención siempre que la amina correspondiente disponga de una mayor basicidad que la amina de acuerdo con el componente c). El procedimiento de polimerización como tal para la producción de los polímeros de acuerdo con la invención se describe en más detalle en el siguiente texto.

15 Las bases adecuadas para procedimientos de polimerización son conocidas por el experto, por ejemplo pueden utilizarse para ello metales alcalinos, hidruros alcalinos, hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos o metales alcalinotérreos, hidruros alcalinotérreos, hidróxidos alcalinotérreos o alcoholatos alcalinotérreos, así como aminas terciarias y heteroaromáticas.

20 Como hidróxido alcalino o como hidróxido alcalinotérreo pueden utilizarse todos los compuestos conocidos por el experto. Hidróxidos alcalinos preferidos son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio, hidróxidos alcalinotérreos preferidos son hidróxido de magnesio o hidróxido de calcio, alcoholatos alcalinos preferidos son metanolato de sodio, t-butilato de sodio y metanolato de potasio así como t-butilato de potasio. Aminas preferidas (como base) son trimetilamina, N,N-dimetiletanolamina y otras aminas terciarias sustituidas con N,N-dimetilo, o imidazol y sus derivados.

25 Las bases preferidas se seleccionan de KOH, KOCH₃, KO(t-Bu), KH, NaOH, NaO(t-Bu), NaOCH₃, NaH, Na, K, trimetilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilciclohexilamina y N,N-dimetilalquilaminas superiores, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N''-pentametildietilentriamina, imidazol, N-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2,2-dimetilimidazol, 4-metilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol y 2-etil-4-metilimidazol. Por N,N-dimetilalquilaminas superiores se entienden todas las aminas cuyo sustituyente alquilo presente más de 6 átomos de carbono.

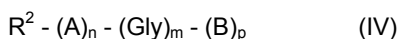
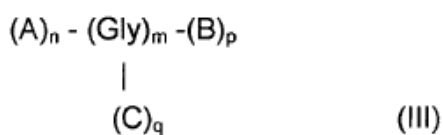
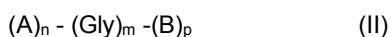
Bases especialmente preferidas son KO(t-Bu) (representando t-Bu el resto butilo terciario), KOH o NaOH.

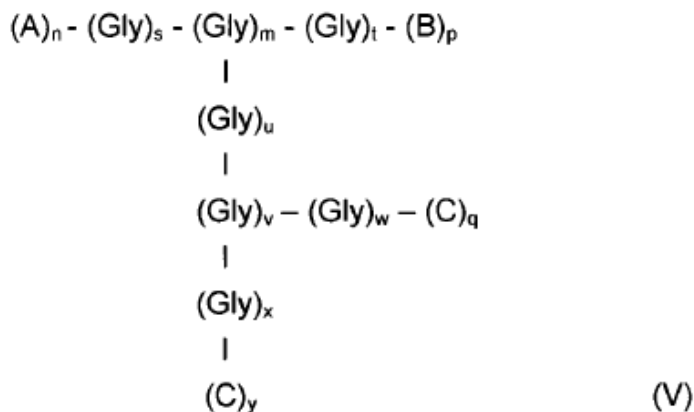
35 La base se utiliza preferentemente en cantidades del 0,05 % en peso al 20 % en peso, preferentemente se utiliza la base en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 0,1 al 1 % en peso (en cada caso con respecto a la cantidad de polímero (producto)).

En una forma de realización preferida de la presente invención la base se utiliza en forma disuelta. Como disolvente pueden usarse todos los disolventes conocidos por el experto en los que se disuelva la base correspondiente. Preferentemente se utiliza agua como disolvente para la base, en particular en el caso de los hidróxidos alcalinos. Preferentemente la base se utiliza en cantidades del 40 al 60 % en peso (con respecto al disolvente de la base).

40 En el caso del polímero de acuerdo con la invención se trata preferentemente de un copolímero estadístico, un copolímero de bloque, un polímero peine, un copolímero de múltiples bloques o un copolímero de gradiente. Esto significa que, en función de las condiciones de polimerización seleccionadas, los monómeros llevados a la polimerización (componentes a) a c) de acuerdo con las definiciones anteriores) pueden incorporarse por polimerización en el polímero de acuerdo con la invención de diferente manera.

45 Preferentemente el polímero de acuerdo con la invención contiene uno o varios fragmentos de acuerdo con la siguiente fórmula (II) a (VI)





en las que A, B y C independientemente entre sí se forman a partir del componente a),

Gly se forma a partir del componente b),

5 R² se forma a partir de una amina de acuerdo con el componente c)

En la fórmula (II) n y m presentan independientemente entre sí valores entre 1 y 1000 y p valores entre 0 y 1000. Siempre que B esté presente, A y B se forman preferentemente a partir de diferentes monómeros del componente a).

En la fórmula (III) n, m, p y q presentan independientemente entre sí valores entre 1 y 1000.

10 En la fórmula (IV) n, m y p presentan independientemente entre sí valores entre 1 y 1000.

En la fórmula (V) n, m, p, v e y presentan independientemente entre sí valores entre 1 y 1000 y q, s, t, u, w y x presentan independientemente entre sí valores entre 0 y 1000.

En la fórmula (VI) m y n presentan independientemente entre sí valores entre 1 y 1000.

15 Para completar, se señala que los polímeros de acuerdo con la invención también pueden contener varios de los fragmentos mencionados anteriormente de igual fórmula. Así puede concebirse que un polímero de acuerdo con la invención comprenda dos fragmentos de fórmula (II) así como un fragmento de por ejemplo de fórmula (III). En los fragmentos individuales, las variables tales como A o B pueden tener diferente significado. Los fragmentos de fórmula (II) a (VI) pueden estar dispuestos por ejemplo como copolímero estadístico, copolímero de bloque u otras disposiciones de polímero de acuerdo con la definición de la presente invención. Siempre que se use por ejemplo como componente a) óxido de etileno y como componente b) carbonato de glicerol, en la fórmula (II) las variables A y B tienen el mismo significado (productos de polimerización del óxido de etileno). Siempre que por ejemplo la polimerización con óxido de etileno y carbonato de propileno se lleve a cabo como dos componentes a) diferentes, por ejemplo en la fórmula (II) las variables A y B tienen diferente significado. Una variable representa entonces óxido de etileno polimerizado, la otra variable representa carbonato de propileno polimerizado.

25 Ejemplos concretos de fragmentos en los polímeros de acuerdo con la invención son además tal como sigue:



En estos ejemplos EO significa óxido de etileno incorporado por polimerización y Gly significa carbonato de glicerol incorporado por polimerización.

30 Polímeros preferidos que contienen uno o varios fragmentos de fórmula (II) son polímeros a base de óxido de etileno y óxido de propileno o de carbonato de etileno y carbonato de propileno como componente a). Se prefieren especialmente polímeros que contienen uno o varios fragmentos de fórmula (II), o polímeros a base de óxido de etileno o carbonato de etileno como componente (a). Se prefieren muy especialmente polímeros a base de carbonato de etileno como componente (a). Estos (co)polímeros pueden encontrarse preferentemente como copolímeros estadísticos, polímeros de bloque, copolímeros de múltiples bloques o copolímeros de gradiente.

35 Preferentemente todos los componentes de un fragmento de acuerdo con la fórmula (II) se encuentran en el mismo orden de magnitud, es decir las relaciones molares de A, Gly y B ascienden a de aproximadamente 1:0,5:0 a través de 1:1:1 hasta 0:0,5:1.

5 Polímeros preferidos que contienen uno o varios fragmentos de fórmula (III) son copolímeros a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno o carbonato de etileno y/o carbonato de propileno, especialmente preferentemente de óxido de etileno o carbonato de etileno, de manera muy especialmente preferente de óxido de etileno, que presentan un porcentaje relativamente pequeño de unidades que proceden de carbonato de glicerol. Preferentemente se trata a este respecto de polímeros de bloque, polímeros peine o polímeros estadísticos. Un grado de ramificación elevado de polímeros que contienen fragmentos de fórmula (III) puede llevarse a cabo a través de una etapa de alcoxilación adicional.

10 Polímeros preferidos que contienen uno o varios fragmentos de acuerdo con la fórmula (IV) o (VI) pueden encontrarse como polímeros de tipo bloque o polímeros estadísticos, preferentemente a base de óxido de propileno, óxido de etileno, carbonato de propileno y/o carbonato de etileno. De manera especialmente preferente los polímeros que contienen uno o varios fragmentos de acuerdo con la fórmula (IV) o (VI) pueden encontrarse como polímeros de tipo bloque o estadísticos, preferentemente a base de óxido de etileno, y/o carbonato de etileno. De manera muy especialmente preferente los polímeros que contienen uno o varios fragmentos de acuerdo con la fórmula (IV) o (VI) pueden encontrarse como polímeros de tipo bloque o polímeros estadísticos, preferentemente a base de óxido de etileno. El resto R² que procede de la amina utilizada (componente c)) es preferentemente un resto alquilo C₁-C₅₀. El resto R² puede ser además monoinsaturado o poliinsaturado, alifático, aromático, aralifático o ramificado o puede contener heteroátomos.

20 Polímeros preferidos, que contienen uno o varios fragmentos de acuerdo con la fórmula (V) pueden encontrarse como polímeros de tipo bloque o estadísticos o polímeros peine o polímeros de gradiente, preferentemente a base de óxido de propileno, óxido de etileno, carbonato de propileno y/o carbonato de etileno. De manera especialmente preferente los polímeros que contienen uno o varios fragmentos de acuerdo con la fórmula (V) pueden encontrarse como polímeros de tipo bloque o estadísticos o polímeros peine o polímeros de gradiente, preferentemente a base de óxido de etileno, y/o carbonato de etileno. De manera muy especialmente preferente los polímeros que contienen uno o varios fragmentos de acuerdo con la fórmula (V) pueden encontrarse como polímeros de tipo bloque o estadísticos o polímeros peine o polímeros de gradiente, preferentemente a base de óxido de etileno.

25 En una forma de realización de la presente invención, el polímero producido de acuerdo con la invención puede obtenerse mediante polimerización de

- a) al menos un monómero seleccionado de óxido de etileno, óxido de propileno, carbonato de etileno y carbonato de propileno,
- 30 b) carbonato de glicerol y
- c) al menos una amina seleccionada de hexilamina, 2-etilhexilamina, 2-propilheptilamina, decilamina, dodecilamina, tridecilamina, polietileniminas.

La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de una base (adicional) y/o agua. La base es preferentemente KO(t-Bu), KOH o NaOH. Preferentemente se utilizan pequeñas cantidades de agua.

35 Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polímero de acuerdo con las definiciones anteriores. En el procedimiento de acuerdo con la invención los componentes a) a c) se someten a una polimerización. Los componentes a) a c) respectivos pueden someterse a la polimerización individualmente o juntos así como completamente o por etapas.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a intervalos de temperatura conocidos para el experto para procedimientos de polimerización, preferentemente a temperatura elevada, por ejemplo a de 80 °C a 220 °C.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en el caso de la reacción de carbonatos cíclicos (como componente a)) preferentemente a temperatura elevada, más preferentemente a de 150 °C a 220 °C, de manera especialmente preferente a de 160 °C a 210 °C.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en el caso de la reacción de óxidos de alquileo (como componente a)) preferentemente a temperatura elevada, más preferentemente a de 80 °C a 220 °C, de manera especialmente preferente a de 120 °C a 205 °C.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo también en presencia de un disolvente. Como disolvente pueden utilizarse todos los disolventes conocidos por el experto para la realización de procedimientos de polimerización. Disolventes preferidos son tolueno, xileno, tetrahidrofurano (THF) o dioxano. Preferentemente el disolvente se utiliza en cantidades del 20 al 90 % en peso, en particular del 30 al 70 % en peso con respecto a la cantidad total de componentes a) a c).

Preferentemente en el procedimiento de acuerdo con la invención la polimerización se lleva a cabo como poliadición iniciada con base y/o con liberación de CO₂.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo también en presencia de agua, por ejemplo en

5 hasta el 85 % en peso de agua, con respecto a la cantidad de amina (componente c)) utilizada. Preferentemente el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin agua o en presencia de pequeñas cantidades de agua, siempre que en el procedimiento de acuerdo con la invención se utilice una base. Por pequeñas cantidades de agua se entiende porcentajes de agua de hasta el 5 % en peso, con respecto a las cantidades de aminas (componente c)) utilizadas. Siempre que en el procedimiento de acuerdo con la invención no se utilice ninguna base, es ventajoso que la polimerización se lleve a cabo en presencia de agua, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 60 % en peso de agua, con respecto a la cantidad de amina (componente c)) utilizada. Siempre que en el procedimiento de acuerdo con la invención se elimine agua, esto se realiza por ejemplo mediante destilación, preferentemente antes de la polimerización. El agua que va a eliminarse es preferentemente agua que se usa como disolvente para la base o agua que se libera en la desprotonación de la amina por la base.

10 Además se prefiere llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que comprenda las siguientes etapas

- 15 a) disponer previamente la amina (componente c) con una base, eventualmente en presencia de pequeñas cantidades de agua,
- b) añadir los monómeros restantes (componentes a) y b))
- c) agitar la mezcla de reacción bajo gas inerte hasta presión constante y
- d) eventualmente neutralizar el producto tras finalizar la polimerización mediante tratamiento con un intercambiador de iones ácido o un ácido, preferentemente ácido fosfórico.

20 Además es posible añadir monómeros individuales o varios monómeros en varias cantidades parciales. En el caso de la neutralización de acuerdo con la etapa d) se utiliza preferentemente Ambosol como intercambiador de iones ácido.

25 Además es posible que la amina (componente c)) se polimerice en primer lugar con el componente a), en particular con óxido de etileno, y a continuación con carbonato de glicerol (componente b)). Así mismo es posible que la amina (componente c)) se polimerice en primer lugar con carbonato de glicerol (componente b)) y a continuación con el componente a), en particular con óxido de etileno.

30 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de los polímeros de acuerdo con la invención definidos anteriormente como antiespumante; como regulador de espuma; como reforzador de espuma; como dispersante; como emulsionante, en particular en la polimerización en emulsión; como humectante, en particular para superficies duras; como lubricante; para la dispersión de sólidos, en particular para el cemento para el licuado de hormigón; para el espesamiento de disoluciones acuosas; como material vehículo o de carga para preparaciones farmacéuticas; como tensioactivo para fines de lavado o de limpieza; como tensioactivo para la limpieza de superficies duras; como conservante de humedad; en formulaciones cosméticas, farmacéuticas o fitoprotectoras; como adyuvante o solubilizador para principios activos; en pinturas; en tintas; en preparaciones de pigmento; en agentes de recubrimiento; en adhesivos; en agentes desengrasantes para cuero; en formulaciones para la industria textil, el procesamiento de fibras, el tratamiento de agua o la obtención de agua potable; en la industria alimentaria; la industria papelera; como agente auxiliar de construcción; como refrigerante y lubricante; para la fermentación; en el procesamiento de minerales o procesamiento de metales, tal como afino de metales o el sector de la galvanoplastia. Los tensioactivos pueden ser no iónicos o iónicos de acuerdo con la invención.

A continuación se ilustra la presente invención por medio de los ejemplos.

40 **Ejemplo 1:**

Se disponen previamente 78,5 g de 2-propilheptilamina con 2,05 g de terc-butilato de potasio en un reactor. A continuación se calienta la disolución de reacción bajo nitrógeno hasta 170 °C y se añaden 66 g de carbonato de etileno y 60,3 g de carbonato de glicerol en el plazo de 60 minutos. Tras el final de la dosificación se agita la preparación durante 15 horas a 170 °C. Después se lava la disolución de reacción con nitrógeno y a 80 °C y se desgasifica por vacío por chorro de agua durante 2 h.

Se obtiene un líquido claro, viscoso, que no muestra ninguna señal en el IR, lo que lleva a la conclusión de la existencia de grupos carbonilo. El promedio en peso del peso molecular del polímero obtenido asciende a 470 g/mol (GPC, patrón de poliestireno).

Ejemplo 2:

50 Se disponen previamente 78,5 g de 2-propilheptilamina con 2,05 g de terc-butilato de potasio en un reactor. A continuación se calienta la disolución de reacción bajo nitrógeno hasta 100 °C y se añaden 66 g de carbonato de etileno y 60,3 g de carbonato de glicerol en el plazo de 60 minutos. Tras el final de la dosificación se agita la preparación durante 15 horas a 100 °C. Después se lava la disolución de reacción con nitrógeno y a 80 °C y se desgasifica a vacío por chorro de agua durante 2 h.

55

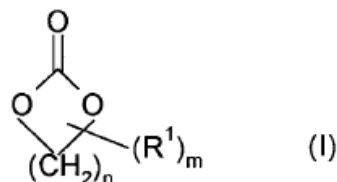
ES 2 525 924 T3

Se obtiene un líquido claro, viscoso, que no muestra ninguna señal en el infrarrojo (IR), lo que lleva a la conclusión de la existencia de grupos carbonilo. El promedio en peso del peso molecular del polímero obtenido asciende a 360 g/mol (GPC, patrón de poliestireno).

REIVINDICACIONES

1. Polímero producido mediante polimerización de

a) al menos un óxido de alquileno o un carbonato cíclico de fórmula (I)



5 en la que

n es igual a 1 a 10,

m es igual a 0 a 3 y

R¹ es igual a alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo o aralquilo,

10 b) carbonato de glicerol y
c) al menos una amina.

2. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente a) comprende como óxido de alquileno un monómero seleccionado de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, óxido de 1-penteno, óxido de estireno, epiclohidrina, glicidol, ácido epoxipropiónico y sus sales, éster alquílico de ácido epoxipropiónico, óxido de 1-hexeno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno u óxido de 1-dodeceno y/o el carbonato cíclico de fórmula (I) está seleccionado de carbonato de etileno o carbonato de propileno.

3. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el componente c) es una amina seleccionada de hexilamina, 2-etilhexilamina, 2-propilheptilamina, decilamina, dodecilamina, tridecilamina o polietileniminas.

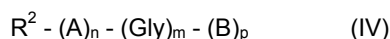
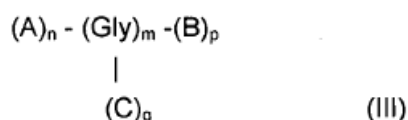
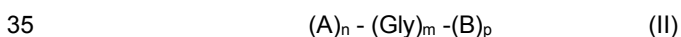
20 4. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente a) es al menos un óxido de alquileno, preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno.

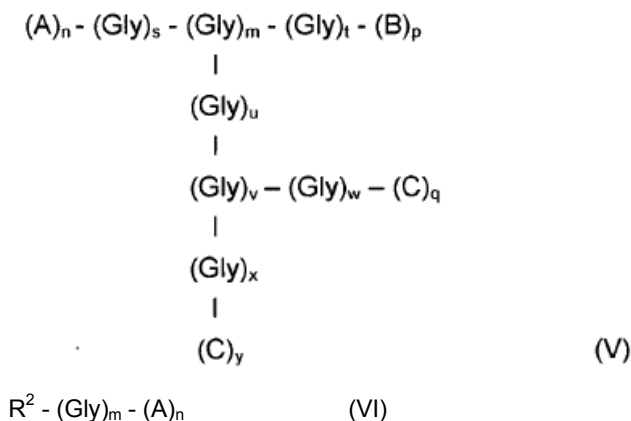
5. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo como poliadición iniciada con base y/o en la polimerización se utiliza una base seleccionada de KOH, KOCH₃, KO(t-Bu), KH, NaOH, NaO(t-Bu), NaOCH₃, NaH, Na, K, trimetilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilciclohexilamina y N,N-dimetilalquilaminas superiores, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina, imidazol, N-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2,2-dimetilimidazol, 4-metilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol y 2-etil-4-metilimidazol.

6. Polímero de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la base se utiliza en cantidades del 0,05 al 20 % en peso (con respecto a la cantidad de polímero).

30 7. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el polímero es un copolímero estadístico, un copolímero de bloque, un polímero peine, un copolímero de múltiples bloques o un copolímero de gradiente.

8. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el polímero comprende uno o varios fragmentos de acuerdo con las fórmulas (II) a (VI),





- 5 en las que A, B y C independientemente entre sí se forman a partir del componente a),
 Gly se forma a partir del componente b),
 R² se forma a partir de una amina de acuerdo con el componente c),
 presentando en la fórmula (II) n y m independientemente entre sí valores entre 1 y 1000 y p valores entre 0 y 1000,
 presentando en la fórmula (III) n, m, p y q independientemente entre sí valores entre 1 y 1000,
 10 presentando en la fórmula (IV) n, m y p independientemente entre sí valores entre 1 y 1000,
 presentando en la fórmula (V) n, m, p, v e y independientemente entre sí valores entre 1 y 1000 y q, s, t, u, w y x independientemente entre sí valores entre 0 y 1000,
 presentando en la fórmula (VI) m y n independientemente entre sí valores entre 1 y 1000.

9. Procedimiento para la producción de un polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** los componentes a) a c) se someten a una polimerización.

15 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo como poliadición iniciada con base y/o con liberación de CO₂.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 que comprende las siguientes etapas

- 20 a) disponer previamente la amina (componente c) con una base, eventualmente en presencia de pequeñas cantidades de agua,
 b) añadir los monómeros restantes (componentes a) y b)),
 c) agitar la mezcla de reacción bajo gas inerte hasta presión constante y
 d) eventualmente neutralizar el producto tras finalizar la polimerización mediante tratamiento con un intercambiador de iones ácido o un ácido, preferentemente ácido fosfórico.

25 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo en presencia de agua, preferentemente con pequeñas cantidades de agua.

30 13. Uso de los polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 como antiespumante; como regulador de espuma; como reforzador de espuma; como dispersante; como emulsionante, en particular en la polimerización en emulsión; como humectante, en particular para superficies duras; como lubricante; para la dispersión de sólidos, en particular para el cemento para el licuado de hormigón; para el espesamiento de disoluciones acuosas; como material vehículo o de carga para preparaciones farmacéuticas; como tensioactivo para fines de lavado o de limpieza; como tensioactivo para la limpieza de superficies duras; como conservante de humedad; en formulaciones cosméticas, farmacéuticas o fitoprotectoras; como adyuvante o solubilizador para principios activos; en pinturas; en tintas; en preparaciones de pigmento; en agentes de recubrimiento; en adhesivos; en agentes desengrasantes para cuero; en formulaciones para la industria textil, el procesamiento de fibras, el tratamiento de agua o la obtención de
 35 agua potable; en la industria alimentaria; la industria papelera; como agente auxiliar de construcción; como refrigerante y lubricante; para la fermentación; en el procesamiento de minerales o procesamiento de metales, tal como afino de metales o el sector de la galvanoplastia.