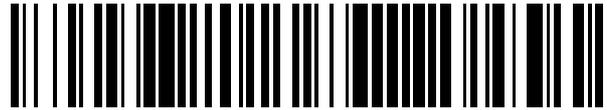


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 397**

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 12708780 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2678375**

54 Título: **Polímeros basados en carbonato de glicerina**

30 Prioridad:

22.02.2011 EP 11155403

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RAETHER, ROMAN, BENEDIKT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 531 397 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 basados en carbonato de glicerina

La presente invención se refiere a un polímero y al procedimiento de polimerización asociado, así como al uso de los polímeros según la invención, por ejemplo, como emulsionante, como regulador de espuma, como potenciador de espuma, como antiespumante, para la dispersión de sólidos, como reticulante para superficies duras o como tensioactivo para fines de lavado o de limpieza. Los polímeros según la invención se basan en carbonato de glicerina. Como comonomero se usa al menos un óxido de alqueno tal como óxido de etileno u óxido de propileno o un carbonato cíclico de la fórmula (I) que se define más adelante, tal como carbonato de etileno o carbonato de propileno. La polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos una base.

El carbonato de glicerina representa un producto químico básico con un campo de aplicación amplio. Así, por ejemplo puede reaccionar con anhídridos con formación de enlaces éster o con isocianatos con formación de enlaces uretano. Además, el carbonato de glicerina se usa como disolvente en cosmética o en medicina. El carbonato de glicerina es adecuado, debido a su reducida toxicidad, su reducida velocidad de evaporación, su reducida inflamabilidad y sus propiedades hidratantes, como humectante de materiales cosméticos o como disolvente portador para sustancias activas medicinales. Además, el carbonato de glicerina puede usarse como educto en la preparación de polímeros. Como alternativa al carbonato de glicerina puede usarse también en la preparación de polímeros epíclorhidrina, glicidol o glicerina, pudiendo variar en función de estos derivados de glicerina usados como eductos las estructuras oligoméricas o poliméricas preparadas con los mismos.

El documento US-A 5.041.688 se refiere a un procedimiento de preparación de poliglicerinas que presentan una proporción reducida de productos cíclicos, haciéndose reaccionar glicerina con epíclorhidrina en presencia de un ácido tal como ácido fosfórico y llevándose a cabo una esterificación posterior con ácidos carboxílicos de cadena larga.

Los problemas en el procedimiento de polimerización descrito anteriormente son, no obstante, el reducido grado de condensación, la amplia distribución de pesos moleculares y la consistencia negra alquitranosa del producto, que se produce por las elevadas cargas térmicas en la condensación de la glicerina.

Estos problemas pudieron superarse al menos parcialmente mediante el uso de glicidol según el documento DE-A 199 47 631 y el documento EP-A 1785410 en lugar de glicerina o epíclorhidrina. Por su parte, el uso de glicidol está asociado a problemas adicionales debido a sus propiedades carcinógenas y su elevada labilidad.

El documento DE-A 199 47 631 se refiere a un procedimiento de preparación de polioles a base de glicidol con un grado de polimerización de 1 a 300, una polidispersidad $< 1,7$ y un contenido de unidades ramificadas de hasta aproximadamente el 30 % (determinados mediante espectroscopia de RMN de ^{13}C). En el procedimiento asociado se hace reaccionar una solución que contiene glicidol en forma diluida con un compuesto iniciador con actividad de hidrógeno con catálisis básica. Otro procedimiento de preparación de polímeros a base de glicidol se describe en el documento US-A 4.298.764, con el que pueden prepararse alcoholes de n-alquilgliceriléter con una longitud de cadena de n-alquilo de 10 a 20.

El documento EP-A 1 785 410 se refiere a un poliglicerínmonoéter no ramificada que se prepara mediante catálisis básica a partir de un alcohol con hasta 30 átomos de carbono y glicidol. Los poliglicerínmonoéteres preparados a este respecto presentan al menos dos fragmentos que se basan en elementos constituyentes de glicerina o glicidol. El poliglicerínmonoéter presenta un contenido de monoéter de al menos el 75 % y una proporción de diéter de como máximo el 5 %, determinándose las proporciones correspondientes mediante cromatografía líquida de alto rendimiento en fase inversa (RP-HPLC).

Como alternativa al educto glicidol se ha propuesto para la síntesis de oligoglicerinas mediante una polimerización catalizada por bases el carbonato de glicerina fácilmente accesible a partir de glicerina (4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona. Así, G. Rokicki y col., Green Chemistry, 2005, 7, páginas 529 a 539 divulgan un procedimiento de preparación de poliéteres alifáticos hiperramificados que pueden obtenerse usando carbonato de glicerina como monómeros. Los poliéteres alifáticos hiperramificados presentan además unidades terminales con dos grupos hidroxilo primarios. La polimerización con apertura de anillo de carbonato de glicerina se lleva a cabo con catálisis con bases usando alcóxidos.

Los procedimientos de preparación, conforme al sentido, de glicerín- o poliglicerínmonoalquiléteres anfífilos usando carbonato de glicerina como educto se describen en el documento JP-A 2000 1119 205 o el documento JP-A 11 335 313. Parcialmente pueden usarse también alcoholes de cadena larga con restos alquilo de hasta 24 átomos de carbono.

El documento WO 2010/012562 se refiere a un procedimiento catalítico de polimerización de carbonatos cíclicos que se obtienen a partir de fuentes renovables. El tamaño del 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 metálica tal como triflato y un alcohol. Como carbonato cíclico puede usarse también carbonato de glicerina. Los polímeros obtenidos a este respecto presentan elementos constituyentes de éster de ácido carboxílico, es decir,

la polimerización se realiza sin disociación de CO₂, debido a que se lleva a cabo en presencia de la sal metálica, que funciona como catalizador ácido.

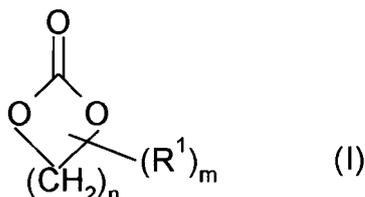
5 El documento DE-A 44 33 959 se refiere a una mezcla de detergentes espumante con un comportamiento de espuma mejorado que comprende alquil- y alquilenoligoglicosidoglicerinéteres, así como tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros o iónicos bipolares. Los alquil- o alquenioligoglicosidoglicerinéteres contenidos en las mezclas de detergentes se preparan mediante esterificación de alquil- y/o alquenioligoglicósidos con glicerínglicina, carbonato de glicerina o directamente con glicerina y/o mezclas técnicas de oligoglicerina. Los alquil- o alquenioligoglicosidoglicerinéteres, conforme al sentido, se divulgan 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) divulgan un procedimiento de preparación de polihidroxiuretanos con un peso molecular M_n de 20.000 a 30.000, haciéndose reaccionar mediante 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 un modo sencillo a temperatura ambiente con aminas alifáticas primarias para dar 2-hidroxietiluretanos. Las reacciones correspondientes de los carbonatos cíclicos con
15 alcoholes o ácidos carboxílicos, así como la aminólisis de los ésteres no tienen lugar, sin embargo, en estas condiciones de reacción.

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

20 El objetivo en el que se basa la presente invención consiste, por lo tanto, en proporcionar otros polímeros basados en carbonato de glicerina, así como un procedimiento de polimerización asociado. El objetivo se logra mediante los polímeros según la invención según la reivindicación 1 preparados mediante polimerización de

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



25 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, alqueniolo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo,

b) carbonato de glicerina,

30 llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos una base.

Los polímeros según la invención se caracterizan porque pueden presentar estructuras tanto lineales como también ramificadas. En función de las condiciones de polimerización elegidas (por ejemplo, la temperatura) y/o de los monómeros (eductos) usados, pueden prepararse polímeros con estructuras diferentes (por ejemplo, diferentes grados de ramificación) y, por lo tanto, perfiles de aplicación variables.

35 Debido al uso de carbonato de glicerina como monómero, los polímeros según la invención disponen de un número aumentado de funciones OH libres. Cada monómero de carbonato de glicerina incorporado produce un sitio de unión potencial adicional en el polímero, con lo que se puede controlar el grado de ramificación. Mediante las funciones OH libres se logran un aumento de la solubilidad en agua, una mejora de la tolerancia a la sal (tolerancia a la sal superior), así como un aumento de los puntos de turbidez.

40 Otra ventaja es que debido a los eductos usados o a las condiciones de polimerización se preparan polímeros que presentan exclusivamente uniones de éter y no presentan ninguna unión de éster. Los polímeros según la invención presentan, por lo tanto, una estabilidad al pH mejorada frente a polímeros convencionales, en los que la porción hidrófoba y la hidrófila de la molécula anfífila o polímero anfífilo están unidas entre sí mediante un enlace éster. Los polímeros según la invención pueden ser, según la elección de los monómeros, anfífilos, hidrófilos o hidrófobos.

El uso de carbonato de glicerina en vez de glicidol como monómero en la polimerización está asociado además con la ventaja de que el carbonato de glicerina representa un compuesto fácilmente manejable y no tóxico que puede polimerizarse fácilmente con disociación de CO₂. Por el contrario, el glicidol (tal como se ha ya descrito ya anteriormente) es una sustancia muy peligrosa que es tóxica y cara y para la que además es necesario en muchos países una autorización oficial de uso. Además, en el uso de carbonato de glicerina no es necesario ningún grupo protector. Además, el grado de ramificación de los polímeros según la invención puede controlarse usando carbonato de glicerina de un modo muy sencillo, con lo que pueden prepararse una pluralidad de polímeros con diferentes fines de aplicación.

En el marco de la presente invención, definiciones tales como alquilo C₁-C₁₀, tal como se ha definido anteriormente para el resto R¹ de 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 lineal o también ramificado, o dado el caso cíclico. Los restos alquilo que presentan tanto un componente cíclico como también uno lineal se encuentran también dentro de esta definición. Esto mismo tiene validez también para otros restos alquilo, tales como, por ejemplo, un resto alquilo C₁-C₃ o un resto alquilo C₁-C₃₀. Dado el caso, los restos alquilo también pueden estar monosustituídos o polisustituídos con grupos funcionales tales como amino, amido, éter, viniléter, isoprenilo, hidroxilo, mercapto, carboxilo, halógeno, arilo o heteroarilo. Si no se indica lo contrario, los restos alquilo no presentan, preferentemente, ningún grupo funcional como sustituyente. Los 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 marco de la presente invención, definiciones tales como alqueno C₂-C₁₀, tal como se ha definido anteriormente para el resto R¹ de 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 está preferentemente monoinsaturado, pero dado el caso puede estar biinsaturado o poliinsaturado. Respecto a la linealidad, ramificaciones, porciones cíclicas, así como dado el caso sustituyentes presentes, tienen validez los datos en el sentido que se han definido anteriormente mediante los restos alquilo C₁-C₁₀. Preferentemente, alqueno C₂-C₁₀, en el marco de la presente invención, es vinilo, 1-alilo, 3-alilo, 2-alilo, cis- o trans-2-butenilo, ω-butenilo.

En el marco de la presente invención, el término "arilo", tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, para el resto R¹ de la fórmula (I), significa que el sustituyente (resto) es un compuesto aromático. El compuesto aromático puede ser un compuesto aromático monocíclico, bicíclico o dado el caso policíclico. En el caso de compuestos aromáticos policíclicos pueden estar los ciclos individuales dado el caso total o parcialmente saturados. Los ejemplos preferentes para arilo son fenilo, naftilo o antracilo, particularmente fenilo. Dado el caso, el resto arilo puede estar también monosustituído o polisustituído con grupos funcionales, tal como se ha definido para alquilo C₁-C₁₀.

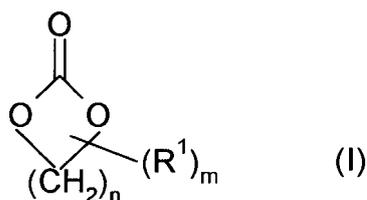
En el marco de la presente invención, el término aralquilo, tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, para el resto R¹ de la fórmula (I), significa que un resto alquilo (alqueno) está a su vez sustituido con un resto arilo. El resto alquilo puede ser, por ejemplo, un resto alquilo C₁-C₁₀ según las definiciones anteriores.

En la fórmula (I) anterior, el resto R¹ puede estar presente una vez (m=1) o varias veces (m=2 o 3). A este respecto, el resto R¹ puede reemplazar en átomos de carbono discretos del carbonato cíclico, en correspondencia a su frecuencia, uno o varios átomos de hidrógeno. Siempre que estén presentes varios restos R¹, estos podrían estar dispuestos 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 detalla la presente invención adicionalmente.

Un objeto de la presente invención es, en primer lugar, un polímero preparado mediante polimerización de monómeros constituido por los componentes a) y b) con

- a) al menos un óxido de alqueno o un carbonato cíclico de la 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, alqueno C₂-C₁₀, arilo o aralquilo,

b) carbonato de glicerina,

llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos una base.

- 5 Los polímeros según la invención también se preparan mediante polimerización de los componentes a) y b) definidos anteriormente en presencia de al menos una base. Los procedimientos de polimerización son conocidos como tales por el experto; se definen con más detalle en el texto siguiente con respecto a los procedimientos de polimerización según la invención.

- 10 Como componente a) se usa al menos un óxido de alqueno o un carbonato cíclico de la fórmula (I) definida anteriormente. Como componente a) pueden usarse también mezclas de 2 o más óxidos de alqueno y/o carbonatos cíclicos según la fórmula (I). Preferentemente el componente a) contiene un óxido de alqueno o un carbonato cíclico según la fórmula (I).

- 15 Los óxidos de alqueno como tales, así como compuestos abarcados por la fórmula (I), son conocidos, en principio, por el experto. Siempre que esté presente el resto R¹ según la fórmula (I), está preferentemente no sustituido, siendo particularmente alquilo C₁-C₁₀ no sustituido. De modo particularmente preferente R¹ es metilo, etilo o propilo. Preferentemente m es igual a 0 o 1, particularmente m es igual a 0. Preferentemente n es igual a 2 o 3.

- 20 Preferentemente, el componente a) es un óxido de alqueno que comprende un monómero que está seleccionado de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, óxido de 2-penteno, óxido de estireno, epíclorhidrina, glicidol, ácido epoxipropiónico y sus sales, ésteres alquílicos 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 es preferente que el componente a) sea un carbonato cíclico de la fórmula (I), seleccionado de carbonato de etileno o carbonato de propileno. Los ejemplos de éster alquílico del ácido epoxipropiónico son los ésteres metílicos o etílicos correspondientes, así como ésteres superiores.

- 25 De modo particularmente preferente, el componente a) es al menos un óxido de alqueno, particularmente óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Como componente b) se usa carbonato de glicerina. El carbonato de glicerina, así como procedimientos para su preparación, son conocidos por el experto. Preferentemente se prepara carbonato de glicerina a partir de glicerina.

- 30 Los componentes a) y b) pueden usarse en relaciones discrecionales entre sí. Por ejemplo, el componente b) se usa en una proporción del 0,5 al 99,5 % en peso, preferentemente en una proporción del 2 al 98 % en peso (con respecto a la cantidad total de componente a) y b)).

- 35 Los polímeros según la invención pueden prepararse procedimientos de polimerización conocidos por el experto, llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos una base. Preferentemente, la polimerización se realiza como poliadición iniciada con bases. Por lo tanto, la base se usa como iniciador. El procedimiento de polimerización como tal para la preparación de los polímeros según la invención se describe con más detalle en el texto siguiente.

Las bases adecuadas para el procedimiento de polimerización son conocidas por el experto, por ejemplo se pueden usar para ello metales alcalinos, hidruros alcalinos, hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos o metales alcalinotérreos, hidruros alcalinotérreos, hidróxidos alcalinotérreos o alcoholatoa alcalinotérreos, así como aminas terciarias y heteroaromáticos.

- 40 Como hidróxido alcalino o como hidróxido alcalinotérreo pueden usarse todos los compuestos conocidos por el experto. Los hidróxidos alcalinos preferentes son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio, los hidróxidos alcalinotérreos preferentes son hidróxido de magnesio o hidróxido de calcio, los alcoholatos alcalinos preferentes son metanolato de sodio, t-butilato de sodio y metanolato de potasio, así como t-butilato de potasio. Las aminas preferentes son trimetilamina, N,N-dimetiletanolamina y otras aminas terciarias sustituidas con N,N-dimetilo, o imidazol y sus derivados.

- 45 Las bases preferentes 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''-pentametildietiltri-
50 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 entiende todas las aminas cuyo sustituyente alquilo presenta más de 6 átomos de carbono.

Las bases particularmente preferentes son KO(t-Bu) (representando t-Bu el resto butilo terciario), KOH o NaOH.

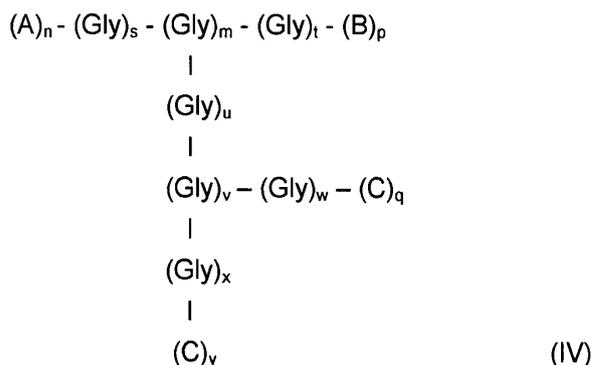
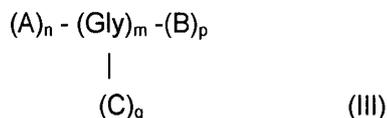
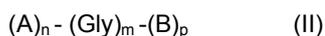
La base se usa preferentemente en cantidades del 0,05 % en peso al 20 % en peso, especialmente se usa la base

en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, particularmente del 0,1 al 1 % en peso (en cada caso con respecto a la cantidad de polímero (producto)).

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

10 El polímero según la invención es preferentemente un copolímero estático, un copolímero de bloque, un polímero de peine, un copolímero multibloques o un copolímero de gradiente. Esto significa que, en función de las condiciones de polimerización elegidas, los monómeros usados para la polimerización (componentes a) y b) según las definiciones anteriores) pueden introducirse en el polímero según la invención de un modo diferente.

Preferentemente, el polímero según la invención contiene uno o varios fragmentos según las fórmulas (II) a (IV) siguientes.



15 formándose A, B y C independientemente entre sí a partir del componente a) y Gly se forma a partir del componente b).

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

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

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

25 Por motivos de coherencia se indica que los polímeros según la invención pueden contener también varios de los fragmentos mencionados anteriormente de la misma fórmula. Por lo tanto, es posible que un polímero según la invención comprende dos fragmentos de la fórmula (II), así como un fragmento de, por ejemplo, la fórmula (III). En los fragmentos individuales las variables tales como A o B pueden tener diferentes significados. Los fragmentos de la fórmula (II) a (IV) pueden estar dispuestos, por ejemplo, como copolímeros estáticos, copolímeros de bloque u otras disposiciones poliméricas según la definición de la presente invención. Siempre que se use, por ejemplo, como componente a) óxido de etileno y como componente b) carbonato de glicerina, las variables A y B tienen en la fórmula (II) 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, las variables A y B tienen, por ejemplo, en la fórmula (II) diferente significado. Una variables representa entonces óxido de etileno polimerizado, la otra variable representa carbonato de propileno polimerizado.

Ejemplos concretos de fragmentos presentes en los polímeros según la invención son además los siguientes:



$(EO)_{n/2}-(Gly)_1-(EO)_{n/2}-(Gly)_1-(EO)_{n/2}$ (glicerina distribuida estáticamente)

En estos ejemplos EO significa óxido de etileno incorporado al polímero y Gly significa carbonato de glicerina incorporado al polímero.

5 Polímeros preferentes que contienen uno o varios fragmentos de la 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). Son particularmente preferentes polímeros que contienen uno o varios fragmentos de la fórmula (II) o polímeros a base de óxido de etileno o de carbonato de etileno como componente (a). Son muy particularmente preferentes polímeros a base de carbonato de etileno como componente (a). Estos (co)polímeros pueden estar presentes preferentemente en forma de copolímeros estadísticos, polímeros de bloque, copolímeros multibloques o de gradiente.

10 Preferentemente, todos los componentes de un fragmento según la fórmula (II) están presentes en el mismo orden de magnitud, es decir, las relaciones molares de A, Gly y B son de aproximadamente 1:0,5:0 a través de 1:1:1 a 0:0,5:1. Los polímeros preferentes que contienen uno o varios fragmentos de la fórmula (III) son copolímeros a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno o bien carbonato de etileno y/o carbonato de propileno, de modo particularmente preferente a partir de óxido de etileno o carbonato de etileno, de modo muy particularmente preferente a partir de óxido de etileno, que presentan una proporción relativamente reducida de unidades derivadas de carbonato de glicerina. A este respecto se trata preferentemente de polímeros de bloque, polímeros de peine o polímeros estadísticos. Un grado de ramificación aumentado de polímeros que contienen fragmentos de la fórmula (III) puede llevarse a cabo mediante una etapa de alcoxilación adicional.

20 Los polímeros preferentes que contienen uno o varios fragmentos según la fórmula (IV) pueden estar presentes en forma de polímeros de tipo bloque o estadísticos o bien de polímeros de peine o de gradiente, preferentemente a base de óxido de propileno, óxido de etileno, carbonato de propileno y/o carbonato de etileno. De modo particularmente preferente, los polímeros que contienen uno o varios fragmentos según la fórmula (IV) pueden estar presentes en forma de polímeros de tipo bloque o estadísticos o bien de polímeros de peine o de gradiente, preferentemente a base de óxido de etileno y/o carbonato de etileno. De modo muy particularmente preferente, los polímeros que contienen uno o varios fragmentos según la fórmula (IV) pueden estar presentes en forma de polímeros de tipo bloque o estadísticos o bien de polímeros de peine o de gradiente, preferentemente a base de óxido de etileno.

En una forma de realización de la presente invención, el polímero preparado según la invención puede obtenerse mediante polimerización de

- 30 a) al menos un monómero elegido de óxido de etileno, óxido de propileno, carbonato de etileno y carbonato de propileno,
- b) carbonato de glicerina,

llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos una base.

La base es preferentemente KO(t-BU), KOH o NaOH.

35 Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento de preparación de un polímero según las definiciones anteriores. En el procedimiento según la invención, los componentes a) y b) se someten a una polimerización. Los componentes a) y b) correspondientes pueden someterse individual o conjuntamente, así como totalmente o por etapas, a la polimerización.

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

El procedimiento según la invención se lleva a cabo en caso de reacción de carbonatos cíclicos (como componente a)) preferentemente a temperatura aumentada, más preferentemente a 150 a 220 °C, de modo particularmente preferente a 160 a 210 °C.

45 El procedimiento según la invención se lleva a cabo en caso de reacción de óxidos de alquileo (como componente a)) preferentemente a temperatura aumentada, más preferentemente a 80 a 220 °C, de modo particularmente preferente a 120 °C a 205 °C.

50 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo también en presencia de un disolvente. Como disolvente pueden usarse todos los disolventes conocidos por el experto para la realización de procedimientos de polimerización. Los disolventes preferentes son tolueno, xileno, tetrahidrofurano (THF) o dioxano. Preferentemente, el disolvente se usa en cantidades del 20 al 90 % en peso, particularmente del 30 al 70 % en peso, con respecto a la cantidad total de componentes a) a b).

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

Además, en el procedimiento según la invención es preferente eliminar el agua que se encuentra en el sistema, en

particular eliminarla totalmente. La eliminación del agua puede realizarse, por ejemplo, mediante destilación. La eliminación del agua se realiza preferente antes de la polimerización. El agua que se va a eliminar es preferente agua que se usa como disolvente para la base.

5 Otro objetivo de la presente invención es el uso de los polímeros según la invención definidos anteriormente como antiespumante, como regulador de espuma, como potenciador de espuma, como dispersante; como emulsionante, particularmente en la polimerización en emulsión; como reticulante, particularmente para superficies duras; como lubricante; para la dispersión de sólidos, particularmente para cemento para agentes licuantes; para espesar soluciones acuosas; como vehículo o material de carga para preparaciones farmacéuticas; como tensioactivo para fines de lavado o limpieza; como tensioactivo para la limpieza de superficies duras; como humectante; en 10 formulaciones cosméticas, farmacéuticas o fitoprotectoras; como coadyuvante o solubilizante para principios activos; en barnices; en pinturas; en preparaciones de pigmentos; en agentes de recubrimiento; en adhesivos; en composiciones desengrasantes de cuero; en formulaciones para la industria textil, el procesamiento de fibras, el tratamiento de aguas o la producción de agua de bebida; en la industria alimenticia; la industria del papel; como productos auxiliares en la construcción; como dioles o polioles para la preparación de poliaductos o polímeros tales 15 como poliéster; como refrigerante y lubricante; para la fermentación; en el procesamiento de minerales o procesamiento de metales, como refinación de metales o en el sector galvánico.

A continuación se explicará la presente invención mediante los ejemplos.

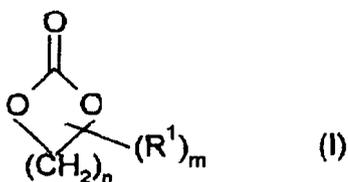
Ejemplo:

20 Se dispone 1 g de solución de hidróxido de potasio acuosa al 50 % en un reactor y se inertiza tres veces con nitrógeno, después se calienta en atmósfera de nitrógeno (500 kPa de presión inicial) y con agitación a 170 °C. A continuación se dosifican 66 g de óxido de etileno y 60,3 g de carbonato de glicerina simultáneamente en un periodo de 120 minutos y la preparación se mantiene otras 18 horas a 170 °C. Después la solución de reacción se limpia con nitrógeno y se desgasifica a 80 °C y un vacío de chorro de agua durante 2 h.

25 Se obtiene un líquido transparente ligeramente viscoso que no muestra ninguna señal en el infrarrojo (IR), lo que puede indicar la presencia de grupos carbonilo. El promedio en peso del peso molecular del polímero obtenido es de 1.400 g/mol (CPG, patrón de poliestireno).

REIVINDICACIONES

1. Polímero preparado mediante polimerización de monómeros constituido por los componentes a) y b) con
a) al menos un óxido de alquileo o un carbonato cíclico de la 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,

b) carbonato de glicerina,

10 llevándose a cabo la polimerización en presencia de al menos una base.

2. Polímero según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente a) comprende como óxido de alquileo un monómero seleccionado de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, óxido de 2-penteno, óxido de estireno, epiclorhidrina, glicidol, ácido epoxipropiónico y sus sales, ésteres alquílicos 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 la fórmula (I) se selecciona de carbonato de etileno o carbonato de propileno.

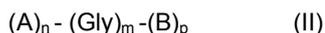
3. Polímero según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el componente a) es al menos un óxido de alquileo, preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno.

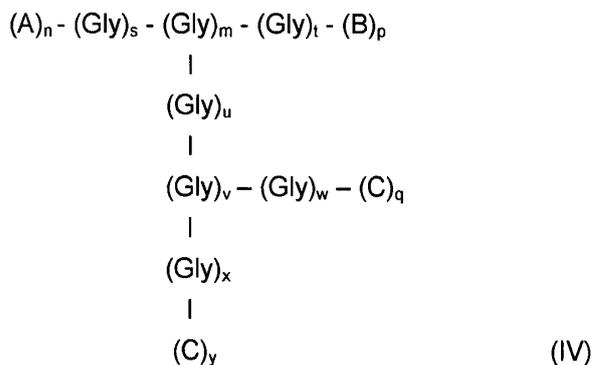
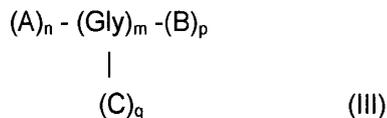
4. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo como poliadición iniciada por bases y/o se usa en la polimerización una base seleccionada de KOH, KOCH₃, KO(t-Bu), KH, NaOH, NaO(t-Bu), NaOCH₃, NaH, Na, K, trimetilamina, N,N-dimiletanolamina, N,N-dimetilciclohexilamina y N,N-dimetilalquilaminas superiores, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, N,N,N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N"-pentametildietilentriamina, imidazol, N-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2,2-dimetilimidazol, 4-metilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol y 2-etil-4-metilimidazol.

5. Polímero según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la base se usa en cantidades del 0,05 al 20 % en peso (con respecto a la cantidad de polímero).

6. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el polímero es un copolímero estático, un copolímero de bloque, un polímero de peine, un copolímero multibloques o un copolímero de gradiente.

7. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el polímero comprende uno o varios fragmentos según las fórmulas (II) a (IV).





en las que A, B y C se forman de forma independiente entre sí a partir de los componentes a),

Gly se forma a partir del componente b),

presentando en la fórmula (II) n y m independientemente entre sí valores entre 1 y 1000 y p valores entre 0 y 1000,

5 presentando en la fórmula (III) n, m, p y q independientemente entre sí valores entre 1 y 1000,

presentando en la fórmula (IV) n, m, p, v y 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.

8. Procedimiento de preparación de un polímero según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** los componentes a) y b) se someten a una polimerización en presencia de al menos una base.

10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo como poliadición iniciada con bases y/o con liberación de CO₂.

10. El uso de los polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 7 como antiespumante, como regulador de espuma, como potenciador de espuma, como dispersante; como emulsionante, particularmente en la polimerización en emulsión; como reticulante, particularmente para superficies duras; como lubricante; para la dispersión de sólidos, particularmente para cemento para licuefacción de hormigón; para espesar soluciones acuosas; como vehículo o material de carga para preparaciones farmacéuticas; como tensioactivo para fines de lavado o limpieza; como tensioactivo para la limpieza de superficies duras; como humectante; en formulaciones cosméticas, farmacéuticas o fitoprotectoras; como coadyuvante o solubilizante para principios activos; en barnices; en pinturas; en preparaciones de pigmentos; en agentes de recubrimiento; en adhesivos; en composiciones desengrasantes de cuero; en formulaciones para la industria textil, el procesamiento de fibras, el tratamiento de aguas o la obtención de agua potable; en la industria alimenticia; la industria del papel; como productos auxiliares en la construcción; como dioles o polioles para la preparación de poliaductos o polímeros tales como poliéster; como refrigerante y lubricante; para la fermentación; en el procesamiento de minerales o procesamiento de metales, como refinación de metales o en el sector galvánico.