

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 156**

51 Int. Cl.:

C08F 8/14 (2006.01)

C08F 10/14 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2013 PCT/FR2013/053075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14091173**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2013 E 13818301 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2931760**

54 Título: **Polímeros hidrocarbonados que comprenden dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, su preparación y su utilización**

30 Prioridad:

14.12.2012 FR 1262051

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

14.02.2017

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)
253 avenue du Président Wilson
93210 La Plaine Saint Denis, FR**

72 Inventor/es:

**MICHAUD, GUILLAUME;
SIMON, FRÉDÉRIC;
FOUQUAY, STÉPHANE;
ANNUNZIATA, LIANA;
GUILLAUME, SOPHIE y
CARPENTIER, JEAN-FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

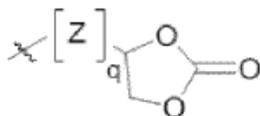
ES 2 601 156 T3

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 hidrocarbonados que comprenden dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, su preparación y su utilización

- 5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de al menos un polímero hidrocarbonado que comprende dos extremos cada uno con terminación 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo (o ciclocarbonato) unida a la cadena principal del polímero por una unión alquileo, y eventualmente un grupo divalente carboxilo u oxi, o bien dos grupos terminales



- 10 en donde el grupo Z está constituido por al menos un grupo alquileo eventualmente unido directamente a un grupo divalente carboxilo u oxi, portando el grupo Z de 1 a 19 átomos de carbono y siendo q un número entero igual a 0 o 1.

- 15 La invención se refiere también a los polímeros hidrocarbonados susceptibles de ser así obtenidos, así como a la utilización de estos polímeros hidrocarbonados para la preparación de poliuretanos, sin isocianato, por reacción con al menos un compuesto que comprende al menos un grupo amina. Estos poliuretanos, una vez formulados, están destinados a ser utilizados en revestimientos, "mastics" (masillas) o adhesivos como aditivos y/o como resinas.

- La síntesis de poliuretanos se hace tradicionalmente por reacción entre un diol y un diisocianato. Los diisocianatos son compuestos tóxicos de por sí, y se obtienen generalmente a partir de fosgeno, así mismo muy tóxico por inhalación o por contacto. El procedimiento de fabricación utilizado en la industria emplea generalmente la reacción de una amina con un exceso de fosgeno para formar un isocianato.

- 20 La búsqueda de alternativas a la síntesis de poliuretanos sin utilizar isocianato (o NIPU por "Non Isocyanate PolyUrethane" en inglés, es decir poliuretano sin isocianato), representa pues una apuesta mayor.

Esta búsqueda ha sido objeto de numerosos estudios. Las pistas más estudiadas se refieren a la utilización de polímeros susceptibles de reaccionar con aminas u oligómeros de aminas para formar poliuretanos.

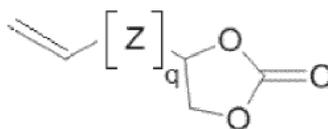
- 25 Así, la solicitud de patente US 2007/0151666, de Henkel Corp. describe un sistema de agente de encolado que comprende al menos dos componentes A y B, en donde A es un componente polimérico que comprende al menos dos terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, y en donde B es un componente que comprende al menos dos grupos aminas primarias y/o secundarias, Tal sistema de agente de encolado se utiliza como adhesivo de dos componentes (o bicomponente), es decir que los dos componentes se mezclan en el momento del encolado. La invención describe principalmente componentes A que son polímeros que comprenden en cada uno de sus extremos una terminación (2-oxo-1,3-dioxolano-4-ilo) unida a una cadena polimérica por una función éster o uretano (carbamato) sustituida en α de la 1,3-dioxolan-2-ona, bien sea un grupo terminal (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilcarbamato o (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metiloxicarbonilo. No se menciona que el polímero que porta estos grupos terminales del componente A pueda ser un polímero hidrocarbonado, saturado o insaturado (como una poliolefina).

- 35 La solicitud de patente US 2010/0312012, de Evonik-Degussa, describe polímeros hidrocarbonados insaturados, que comprenden al menos dos dobles enlaces carbono-carbono, formados por metátesis a partir de hidrocarburos cíclicos y ácido acrílico en presencia de un catalizador a base de rutenio. Estos hidrocarburos cíclicos son por ejemplo el 1,5-ciclooctedieno, el ciclododeceno, el 1,5,9-ciclododecatrieno, el ciclohepteno, el ciclohexeno o el ciclopenteno. Los compuestos insaturados así obtenidos tienen dos terminaciones ácido carboxílico $-\text{CO}_2\text{H}$. Estos polímeros hidrocarbonados insaturados α,ω -dicarboxílicos están destinados esencialmente a la síntesis de poliésteres y de poliamidas.

- 40 La presente invención tiene por objeto proporcionar nuevos polímeros que permitan la síntesis de poliuretanos sin utilizar isocianato. La invención representa así una solución alternativa a la síntesis de poliuretanos sin utilizar isocianato.

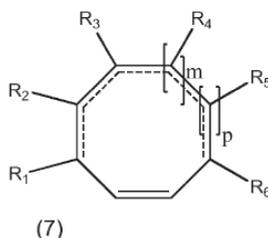
- 45 Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de al menos un polímero hidrocarbonado que porta dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de polimerización por apertura del ciclo por metátesis en presencia:

- de al menos un catalizador de metátesis, preferentemente un catalizador que comprende rutenio, de modo mucho más preferido un catalizador de Grubbs;
- de al menos un compuesto agente de transferencia de cadena (CTA) de fórmula (15):



estando constituido el grupo Z por al menos un grupo alqueno eventualmente unido a un grupo divalente carboxilo u oxi, portando el grupo Z de 1 a 19 átomos de carbono y siendo q un número entero igual a 0 o 1; y

- 5 - de al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos que comprenden al menos un ciclo hidrocarbonado y generalmente de 6 a 16, de preferencia de 6 a 12, átomos de carbono por ciclo, comprendiendo dicho ciclo al menos un doble enlace carbono-carbono, y los derivados sustituidos de este compuesto, teniendo dicho compuesto la fórmula (7)



10 en la cual:

- cada enlace carbono-carbono de la cadena indicada con es un doble enlace o un enlace simple, de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica;
 - los grupos R1 y R6 son los dos hidrógeno o bien cada uno es diferente a hidrógeno y están unidos entre sí como miembros de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado (es decir que porta al menos un doble enlace carbono-carbono, incluyendo los aromáticos);
 - los grupos R2, R3, R4 y R5, son cada uno, independientemente o no de los demás grupos, un hidrógeno, un grupo halógeno, un grupo alcoxicarbonilo o un grupo alquilo, pudiendo estar ligados entre sí los grupos R2 a R5 como miembros de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado;
 - m y p son números enteros comprendidos cada uno en una horquilla que va de 0 a 5, estando comprendida la suma m + p en una horquilla de 0 a 6.
- 15
- 20

realizándose esta etapa durante un tiempo estrictamente superior a 3h cuando el compuesto de la fórmula (15) es la 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona, y durante un tiempo superior o igual a 2h en todos los demás casos.

25 Cuando m = 0, esto quiere decir que no hay grupo entre los corchetes a los que se aplica m, y que los dos enlaces carbono-carbono que solapan cada uno de los corchetes no constituyen más que un solo y mismo enlace carbono-carbono. Esto vale igualmente para p = 0 o q = 0.

La relación molar entre el compuesto que comprende al menos un ciclo hidrocarbonado y CTA está comprendida generalmente en una horquilla de 1 a 10000 y de preferencia 1 a 100.

De forma general, el compuesto de fórmula (7) es tal que la cadena del ciclo está constituida preferentemente por átomos de carbono, pero al menos un átomo de carbono puede estar reemplazado por otro átomo tal como oxígeno.

30 Los compuestos de fórmula (7) están sustituidos o no. Por sustitución se entiende según la invención la presencia de un grupo que generalmente reemplaza un hidrógeno, siendo la sustitución de tipo alquilo, cíclico o acíclico, alcoxicarbonilo o halógeno, y estando situada la sustitución preferentemente en posición beta, gama o delta del doble enlace carbono-carbono, de manera aún más preferida en posición gama o delta del doble enlace carbono-carbono. Así, los derivados sustituidos de los compuestos de fórmula (7) comprenden los compuestos de fórmula (7) que comprenden al menos un segundo ciclo que porta al menos un enlace carbono-carbono en común con el primer ciclo.

35

En un modo de ejecución preferido de la invención, estos compuestos no están sustituidos, es decir R1 = R2 = R3 = R4 = R5 = R6 = H.

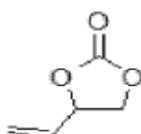
En un modo de ejecución preferido de la invención, independiente o no del modo de ejecución precedente, $m = p = 1$.

5 La polimerización por apertura del ciclo por metátesis (o ROMP por "Ring Opening Metathesis Polymeritation" es una reacción bien conocida por el experto en la materia, que se emplea aquí en presencia del compuesto de la fórmula (15)

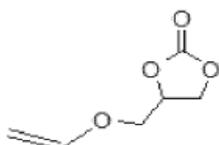
10 El grupo Z está constituido preferentemente bien sea por un solo grupo alquileo (eventualmente unido a un grupo divalente carboxilo u oxi, bien sea por dos grupos alquileo, eventualmente unidos a un grupo divalente oxi o carboxi. En este último caso, un solo grupo oxi o carboxi está generalmente presente, lo más frecuentemente entre los dos grupos alquilenos. En el caso en que un solo grupo alquileo esté unido a un grupo divalente carboxilo u oxi, este grupo carboxilo u oxi está situado preferentemente en el extremo del grupo Z.

El compuesto de fórmula (15) se selecciona de forma preferida entre los compuestos enumerados a continuación:

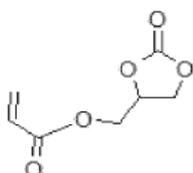
- la 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona (o 4-etenil-1,3-dioxolan-2-ona o viniletilencarbonato) (si $q = 0$) de fórmula:



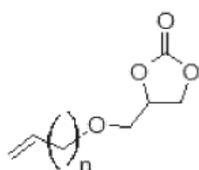
- la 4-(viniloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (si $q = 1$ y Z es -O-CH₂-) de fórmula:



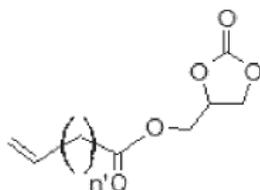
- 15
- la 4-(acrilóloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (o 2-oxol-1,3-dioxolan-4-il)metilpropenoato) (si $q = 1$ y Z es -COO-CH₂-) de fórmula:



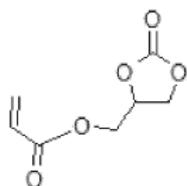
- 20
- los 4-(alqueniloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (si $q = 1$ y Z es -(CH₂)_n-O-CH₂ con n un número entero de 1 a 9) de fórmula:



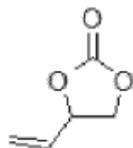
- los 4-(alqueniloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (si $q = 1$ y Z es -(CH₂)_n-COO-CH₂ con n' un número entero de 1 a 8) de fórmula:



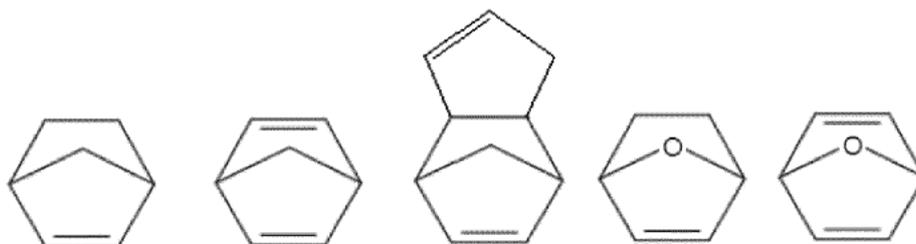
25 De forma particularmente preferida, el compuesto de fórmula (15) es la 4-(acrilóloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona de fórmula:



o la 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona de fórmula:



5 Los compuestos cíclicos de fórmula (7) se seleccionan según la invención preferentemente del grupo formado por ciclohepteno, cicloocteno, ciclounoneno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,5-ciclooctadieno, el ciclounonadieno, el 1,5,9-ciclodecatrino, así como los norborneno, norbornadieno, dicitropentadieno, 7-oxanorborneno y 7-oxanorbornadieno, respectivamente de fórmulas:



Son muy particularmente preferidos el cicloocteno(COE), el norborneno y el dicitropentadieno (DCPD).

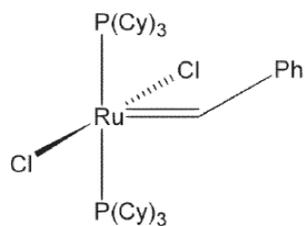
10 Se pueden citar también los derivados mono- o poli-sustituídos de estos compuestos cíclicos, tales como, preferentemente, los alquil-ciclooctanos, los alquil-ciclooctadienos, los halocicloalquenos y los alquilcarbonilcicloalquenos. En tal caso, los grupos alquilo, halógeno y alcocarbonilo tienen los significados dados anteriormente. Los grupos alquilo están más frecuentemente en posición beta, gama o delta del doble enlace carbono-carbono, de forma aún más preferida en posición gama o delta del doble enlace carbono-carbono.

15 La polimerización por apertura de ciclo por metátesis se emplea con más frecuencia en presencia de al menos un disolvente, seleccionado generalmente del grupo formado por los disolventes acuosos, orgánicos o polares típicamente utilizados en las reacciones de polimerización y que son inertes en las condiciones de la polimerización, tales como los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos clorados, los éteres, los hidrocarburos alifáticos, el agua o sus mezclas. En disolvente preferido se selecciona del grupo formado por el benceno, el tolueno, el para-xileno, el cloruro de metileno, el dicloroetano, el diclorobenceno, el clorobenceno, el tetrahidrofurano, el dietiléter, el pentano, el agua y sus mezclas. De forma aún más preferida, el disolvente se selecciona del grupo formado por el benceno, el tolueno, el para-xileno, el cloruro de metileno, el dicloroetano, el diclorobenceno, el clorobenceno, el tetrahidrofurano, el dietiléter, el pentano y sus mezclas. De forma aún más particularmente preferida, el disolvente es el tetrahidrofurano, el tolueno o una mezcla de tolueno y cloruro de metileno. La solubilidad del polímero formado en el curso de la reacción de polimerización depende general y principalmente de la selección del disolvente y del peso molecular del polímero obtenido. También es posible que la reacción se realice sin disolvente.

25 El catalizador de metátesis, tal como por ejemplo un catalizador de Grubbs, es generalmente un producto comercial.

30 El catalizador de metátesis es más frecuentemente un catalizador de metal de transición, de los cuales especialmente un catalizador que comprende rutenio, lo más frecuentemente en forma de complejo(s) del rutenio tal como rutenio carbeneo. También se pueden utilizar de forma particularmente preferida los catalizadores de Grubbs. Por catalizador de Grubbs se entiende generalmente según la invención un catalizador de Grubbs de 1ª y 2ª generación, pero también cualquier otro catalizador de tipo Grubbs (que comprenda rutenio-carbeneo) accesible por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, los catalizadores de Grubbs sustituidos descritos en la patente US 5849851.

Un catalizador de Grubbs de 1ª generación es generalmente de fórmula (8):

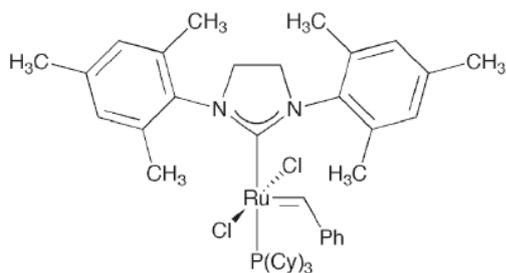


(8) en donde Ph es fenilo y Cy es ciclohexilo.

El grupo P(Cy)₃ es un grupo triciclohexilfosfino.

La denominación IUPAC de este compuesto es: benciliden-bis(triciclohexilfosfino)diclororutenio (de número CAS 172222-30-9).

5 Un catalizador de Grubbs de 2^a generación es generalmente de fórmula (9):

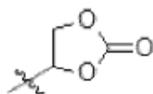


(9) en donde Ph es fenilo y Cy es ciclohexilo.

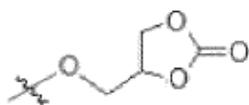
La denominación IUPAC de la segunda generación de este catalizador es: benciliden-[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(triciclohexilfosfino)rutenio (de número CAS 246047-72-3).

10 La presente invención se refiere también a cualquier polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo susceptible de ser obtenido por el procedimiento según la invención.

Preferentemente, este polímero tiene dos grupos terminales, siendo cada uno de fórmula:

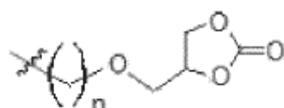


(en donde q = 0); o bien de fórmula:

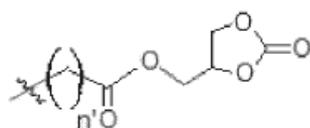


15 (en donde q = 1 y Z es un metileno unido a un grupo oxo); o bien de fórmula:

(en donde q = 1 y Z es un metileno unido a un grupo carboxilo); o bien de fórmula:

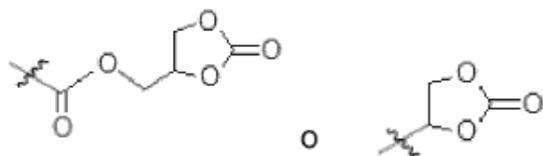


(en donde q = 1 y Z es un alqueno con n átomos de carbono unido a un metileno por intermedio de un grupo oxo); o bien de fórmula:



20 (en donde q = 1 y Z es un alqueno con n' átomos de carbono unido a un metileno por intermedio de un grupo carboxilo).

De forma particularmente preferida, este polímero tiene dos grupos terminales, siendo cada uno de fórmula:

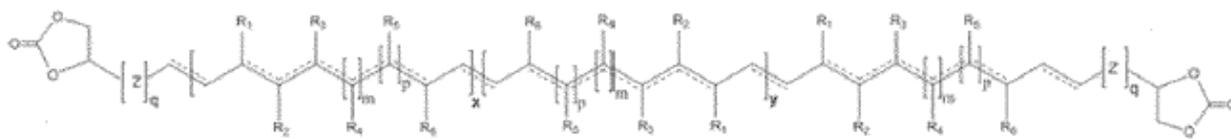


5 La invención se refiere, además, a (otro) procedimiento para la preparación de al menos un polímero hidrocarbonado según la invención en el caso donde $y = 0$, o $q = 1$ y donde Z es $-\text{CH}_2\text{-COO}-$, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de esterificación de un polímero hidrocarbonado insaturado que tiene dos terminaciones ácidos carboxílicos, por la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (o carbonato de glicerol). Estos compuestos precursores insaturados dicarboxílicos y sus síntesis son descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente US 2010/0312012.

10 El procedimiento de preparación según la invención, el cual comprende al menos una etapa de polimerización por apertura del ciclo por metátesis o al menos una etapa de esterificación, puede comprender, además, al menos una etapa suplementaria de hidrogenación de dobles enlaces carbono-carbono. Evidentemente, esta etapa no se emplea más que en un polímero hidrocarbonado insaturado. Así se ha procedido a la hidrogenación de al menos un doble enlace carbono-carbono, preferentemente a la hidrogenación total de los dobles enlaces carbono-carbono

Esta etapa se realiza generalmente por hidrogenación catalítica, lo más frecuentemente bajo presión de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación tal como un catalizador de Pd/C.

15 La invención se refiere, además, a un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolano-4-ilo, siendo susceptible este polímero hidrocarbonado de ser obtenido según el procedimiento de la invención, siendo este polímero hidrocarbonado de fórmula (1):



(1)

en la cual:

- 20 - cada enlace carbono-carbono de la cadena indicada con es un doble enlace o un enlace simple, de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica;
- los grupos R1 y R6 son los dos hidrógenos o bien cada uno es diferente a hidrógeno y están unidos entre sí como miembros de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado (es decir portando al menos un doble enlace carbono-carbono, incluyendo los aromáticos);
- 25 - los grupos R2, R3, R4 y R5, son cada uno, independientemente o no de otros grupos, un hidrógeno, un grupo halógeno, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo alquilo, pudiendo estar ligados entre sí los grupos R2 a R5 como miembros de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado;
- el grupo Z está constituido por al menos un grupo alquileo eventualmente unido a un grupo divalente carboxilo u oxo, portando el grupo Z de 1 a 19 átomos de carbono;
- 30 - q es un número entero igual a 0 o 1;
- m y p son números enteros comprendidos cada uno en una horquilla que va de 0 a 5, estando comprendida la propia suma $m + p$ en una horquilla de 0 a 6; y
- x e y son cada uno un número entero, independientemente uno del otro, siendo la suma $x + y$ tal que la
- 35 masa molar media en número Mn del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) está comprendida en una horquilla que va de 600 a 20000 g/mol, y la polimolecularidad (PDI) del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) está comprendida en una horquilla de 1,1 a 3,0 y preferentemente de 1,4 a 2,5.

El polímero susceptible de ser obtenido por el procedimiento según la invención es preferentemente un polímero de fórmula (1).

Además, aquí se habla de polímero pero se trata más precisamente de una mezcla de polímeros representados por la fórmula (1), como lo sabe bien el experto en la materia. Por lo tanto, las masas molares son masas molares "medias".

5 Por lo tanto, el polímero de fórmula (1) se puede escribir esquemáticamente $TxByAT$, en donde A es la unidad monómera presente x veces, B es la unidad monómera presente y veces y T es el grupo terminal. Sin embargo, la escritura de la fórmula (1) es evidentemente para el experto en la materia una escritura simplificada. El copolímero $Ax-1By$ es un copolímero con estructura homogénea aleatoria (es decir constituye macromoléculas en las cuales la probabilidad de encontrar una unidad monómera dada A o B en un punto dado de la cadena es independiente de la naturaleza de las unidades monómeras adyacentes) o periódica (es decir constituida por moléculas que comprenden 10 dos unidades monómeras en un orden secuencial regular, por ejemplo alternado) o estadístico (es decir constituido por macromoléculas en las cuales la distribución de las unidades monómeras obedece a leyes estadísticas conocidas. En un polímero tal, solo la unidad monómera A está bien presente en los dos extremos del polímero, solo en un extremo o en unión con T en el otro extremo. Sin querer estar limitados a una teoría, los inventores piensan que es altamente probable que el copolímero $Ax-1By$ es un copolímero con estructura homogénea aleatoria. Las 15 unidades monómeras son A y B y están repartidas aleatoriamente a lo largo de la cadena principal del polímero.

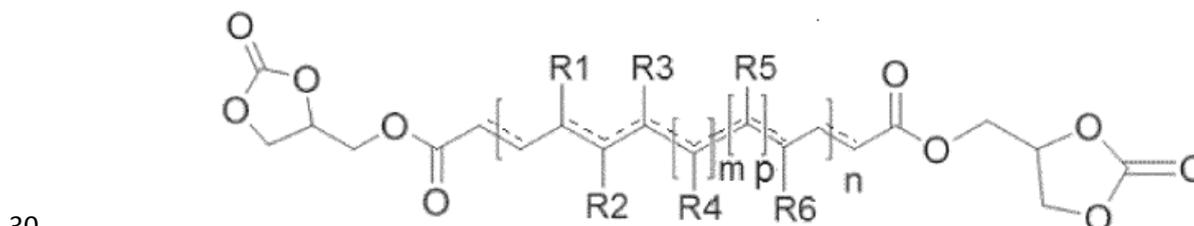
Bien entendido, esta simplificación de escritura vale para todas las fórmulas de polímeros que serán descritas a continuación, comprendidas aquí las de los ejemplos.

20 Cuando $y = 0$, esto quiere decir que no hay grupo entre los corchetes a los cuales se aplica aquí y que los dos enlaces carbono-carbono que puentean cada uno de los corchetes no constituyen más que un solo y mismo enlace carbono-carbono. Evidentemente, todas las fórmulas dadas aquí están de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica.

25 En el sentido de la descripción el grupo Z es simétrico en relación con la cadena principal del polímero. Cabe entender que esto significa que si por ejemplo Z está unida al ciclocarbonato por una unión (por ejemplo- CH_2-COO- , CH_2 está unido al grupo ciclocarbonato) en un grupo terminal, siendo q igual a 1, el grupo Z está unido al grupo ciclocarbonato por la misma unión en el otro grupo terminal (es decir el CH_2 de $-CH_2-COO-$ estará unido también al ciclocarbonato). Esto es lo que se ilustrará a continuación para el polímero de fórmula (101).

Evidentemente, todas las fórmulas dadas aquí están de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica.

En el caso particular en que $y = 0$, en que $q = 1$ y en que Z es $-CH_2-COO-$ la fórmula (1) da lugar a la fórmula siguiente:



(101), con $n = x + 1$. En este caso, los dos grupos terminales son (2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo)metiloxicarbonilo.

35 Por grupo alquilo se entiende según la invención un compuesto hidrocarbonado lineal o ramificado, cíclico, acíclico o policíclico y que comprende generalmente de uno a veintidós átomos de carbono. Un grupo alquilo tal comprende generalmente de 1 a 4, preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono.

Por grupo halógeno, se entiende según la invención un grupo yodo, cloro, bromo o flúor, preferentemente cloro.

Por heterociclo se entiende según la invención un ciclo que puede comprender otro átomo distinto a carbono en la cadena del ciclo, tal como por ejemplo oxígeno.

40 Por grupo alcoxicarbonilo se entiende según la invención un grupo divalente, alquileno, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado que comprende de uno a veintidós, preferentemente de uno a ocho, de modo aún más preferido de uno a seis, átomos de carbono, tal como una cadena de átomos de carbono que porta, además, un grupo divalente $-COO-$.

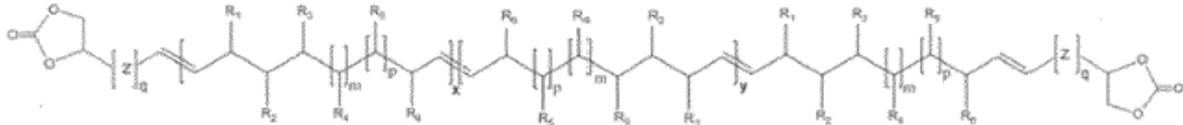
La polimolecularidad PDI (o dispersidad D_m) se define como la relación M_w / M_n , es decir la relación de la masa molar media en peso a la masa molar media en número del polímero.

Las dos masas molares medias M_n y M_w se miden según la invención por cromatografía de exclusión estérica (o SEC, acrónimo de "Size Exclusion Chromatography" en inglés), habitualmente con graduación PEG (PoliEtanolGlicol) o PS (PolieStireno).

Por grupo terminal, se entiende un grupo situado al final de la cadena (o extremo) del polímero.

- 5 Si es insaturado, el polímero según la invención comprende lo más frecuentemente una pluralidad de (es decir más de dos) dobles enlace carbono-carbono.

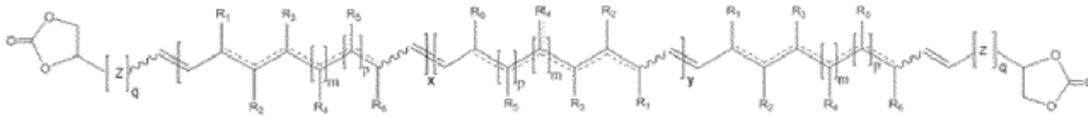
En un modo de realización preferido, el polímero de fórmula (1) no comprende más que un solo doble enlace carbono-carbono por cada unidad de repetición [...], y el polímero es de fórmula (1').



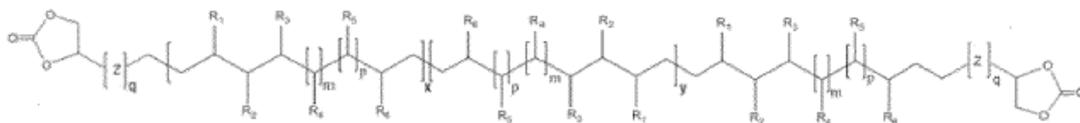
(1').

- 10 En este caso, de forma preferida, m es igual a 1 y p es igual a 1.

Preferentemente, la invención se refiere a un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, siendo dicho polímero hidrocarbonado de fórmula (2) o de fórmula (3):



(2)



(3)

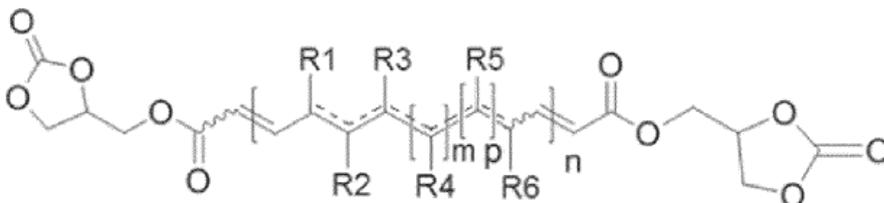
en las cuales --- m , p , q , Z , x , y , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 tienen los significados dados anteriormente y, tal como conoce el experto en la materia, la unión --- significa que la unión está orientada geoméricamente de un lado o del otro en relación al doble enlace, ya sea Z (por Zusammen = cis) o E (por Entgegen = trans).

- 15

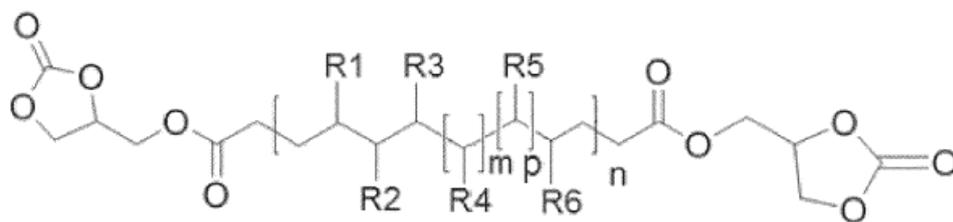
De forma particularmente preferida, m es igual a 1 y p es igual a 1.

En el caso particular en que $y = 0$, en que $q = 1$ y en que Z es $-\text{CH}_2\text{-COO}-$, las fórmulas (2) y (3) dan lugar respectivamente a las fórmulas siguientes:

20



(102) con $n = x + 1$; y



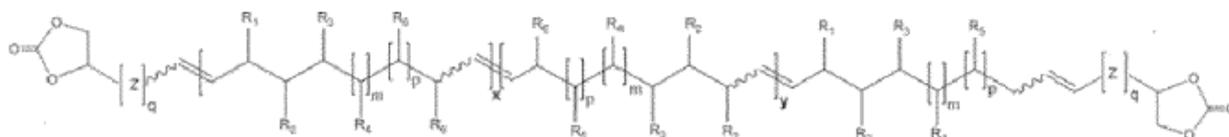
(103) con $n = x + 1$.

El polímero de fórmula (2) es generalmente de orientación trans (E) – trans (E), trans (E) – cis (Z) o cis (Z) - cis (Z). Los tres isómeros están presentes generalmente en proporciones variables, con muy frecuentemente una mayoría de trans (E) – trans (E). Según la invención, es posible que esté presente de forma casi mayoritaria el isómero trans (E) – trans (E).

5

La fórmula (2) ilustra el caso en que las unidades de repetición de la cadena principal del polímero de fórmula (1) son insaturadas y portan cada una al menos un doble enlace carbono-carbono. En un modo de realización preferido, el polímero de fórmula (2) no comprende más que un solo doble enlace carbono-carbono por cada unidad de repetición, y el polímero es de la fórmula (2'):

10



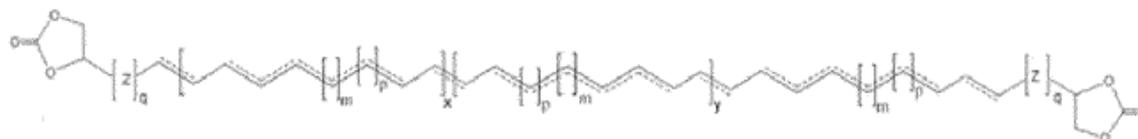
(2').

La fórmula (3) ilustra el caso en que la cadena del polímero de fórmula (1) es saturada.

El polímero de fórmula (3) puede proceder por ejemplo de la hidrogenación del polímero de fórmula (2).

Según un modo de realización preferido de la invención, la invención se refiere a un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, siendo dicho polímero hidrocarbonado de fórmula (4)

15

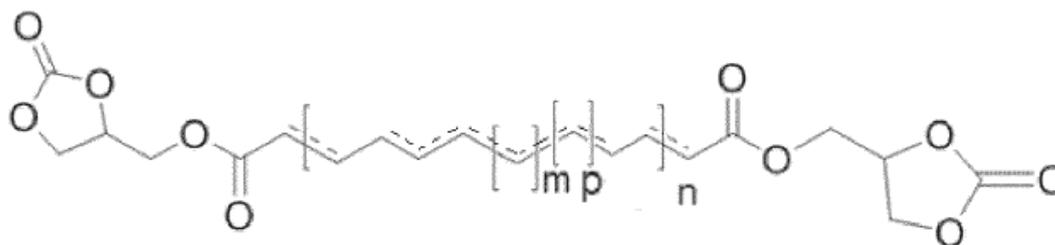


(4)

- en la cual , m, p, q, Z, x e y tienen los significados dados anteriormente.

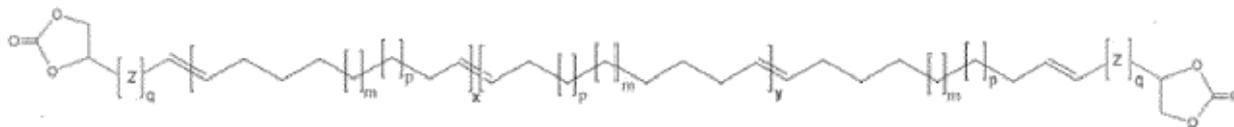
En el caso particular en que $y = 0$, en que $q = 1$ y en que Z es $-\text{CH}_2\text{-COO}-$, la fórmula (4) da lugar a la fórmula siguiente:

20



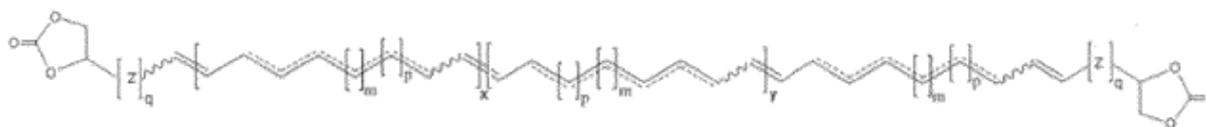
(104) con $n = x + 1$.

La fórmula (4) corresponde a la fórmula (1) en la cual R1, R2, R3, R4, R5 y R6 son cada uno un hidrógeno (H). En un modo de realización preferido, el polímero de fórmula (4) no comprende más que un solo doble enlace carbono-carbono por cada unidad de repetición, y el polímero es de fórmula (4').

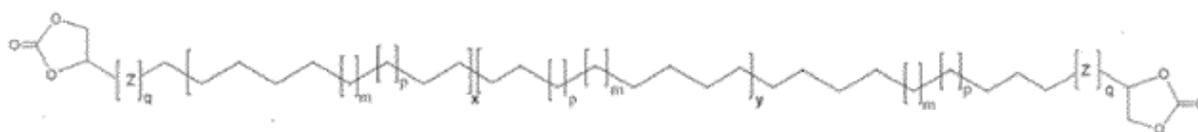


(4').

- 5 Según este modo de realización, la invención se refiere preferentemente a un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, siendo dicho polímero hidrocarbonado de fórmula (5) o de fórmula (6):



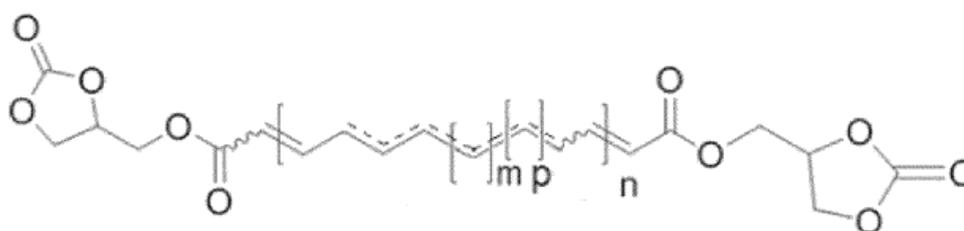
(5)



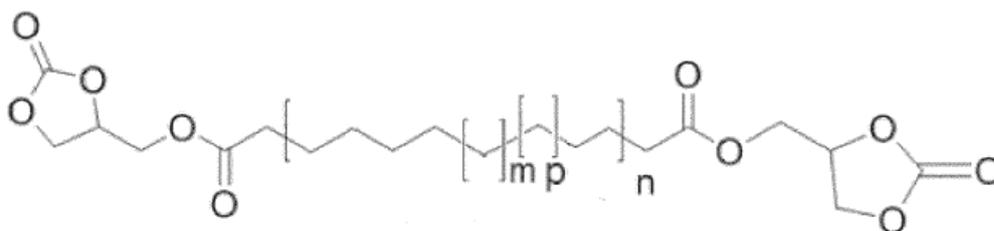
(6)

en las cuales , , m, p, q, Z, x e y tienen los significados dados anteriormente.

- 10 En el caso particular en que $y = 0$, en que $q = 1$ y en que Z es $-\text{CH}_2\text{-COO}-$, las fórmulas (5) y (6) dan lugar a las fórmulas siguientes:



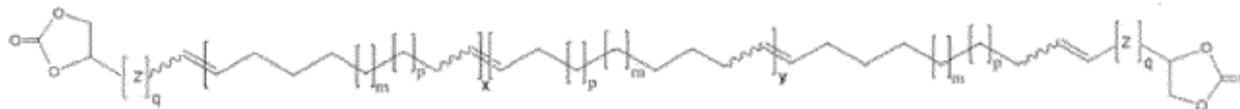
(105) con $n = x + 1$; y



- 15 (106) con $n = x + 1$.

La fórmula (5) ilustra el caso en que la unidad de repetición de la cadena principal del polímero de fórmula (4) es insaturada y porta al menos un doble enlace carbono-carbono.

En un modo de realización preferido, el polímero de fórmula (5) no comprende más que un solo doble enlace carbono-carbono por cada unidad de repetición, y el polímero es de fórmula (5'). En este caso, de modo preferido, m es igual a 1 y p es igual a 1.



(5').

5 La fórmula (6) ilustra el caso en que la cadena principal del polímero de fórmula (4) es saturada.

El polímero de fórmula (6) puede proceder por ejemplo de la hidrogenación del polímero de fórmula (5).

Las fórmulas (5) y (6) corresponden a las fórmulas (2) y (3) en las cuales R1, R2, R3, R4, R5 y R6 son cada uno un hidrógeno (H).

10 La invención se refiere por último a un procedimiento para la preparación de poliuretanos que comprende la reacción de al menos un polímero según la invención, es decir susceptible de ser obtenido por el procedimiento de la invención y eventualmente de fórmula (1), con al menos un compuesto que comprende al menos uno, preferentemente al menos dos grupos amina, seleccionados, por ejemplo, entre las aminas, las diaminas, las triaminas y las poliaminas, así como los poliuretanos susceptibles de ser obtenidos por este procedimiento de preparación.

15 Las aminas son preferentemente tales como al menos un grupo amina, preferentemente todos los grupos amina son grupos aminas primarias.

Los poliuretanos así obtenidos, que son nuevos, están ventajosamente sin isocianato.

20 Estos poliuretanos, una vez formulados (es decir en formulación con otros aditivos eventuales) están destinados a ser utilizados en revestimientos, "mastics" (masillas) o adhesivos, a modo de cargas y/o de resinas. También es posible formular independientemente el polímero de fórmula (1) y el compuesto que comprende al menos un grupo amina, antes de su mezclado.

La invención se entenderá mejor a la vista de los ejemplos siguientes.

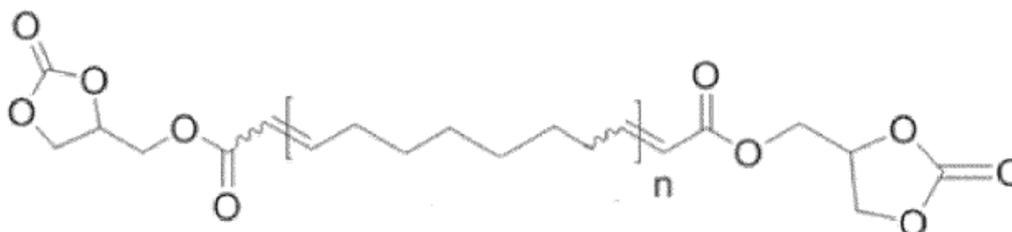
EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes ilustran la invención, sin embargo, sin limitar su alcance.

25 Las reacciones de síntesis de los ejemplos 1 a 4 se llevan a cabo en dos etapas: una primera etapa de síntesis del agente de transferencia (ejemplo 1) y una segunda etapa de polimerización por apertura del ciclo ROMP del cicloocteno (COE) en presencia de un catalizador de Grubbs y del agente de transferencia así sintetizado (ejemplo 2),

El ejemplo de transferencia (CTA) para los ejemplos 1 a 4 era el (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilpropenoato.

30 Un compuesto polímero de fórmula (10) siguiente fue sintetizado así a partir del CTA y del COE en los ejemplos 1 a 4:



(10).

Este compuesto (10) es un compuesto de fórmula (5') en el cual $n = x + 1$, m es igual a 1, y es igual a 0, Z es $-\text{CH}_2\text{-COO}-$, q es igual a 1 y p es igual a 1.

35 La reacción de síntesis del ejemplo 5 fue realizada en una sola etapa.

El agente de transferencia (CTA) para el ejemplo 5 era la 4-vinil-1,3-dioxolano-2-ona.

Un polímero así fue sintetizado a partir del CTA y del COE en el ejemplo 5. Era un compuesto de fórmula (5') en el cual $n = x + 1$, m es igual a 1, y es igual a 0, q es igual a 0 y p es igual a 1.

Protocolo experimental

- 5 Todas las experiencias fueron realizadas en caso necesario bajo atmósfera de argón.

La 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (o carbonato de glicerol) era un producto de la sociedad ABCR Chemical. Todos los demás reactivos (catalizador de Grubbs 2ª generación de fórmula (9) y el cloruro de acrilóilo (o cloruro del ácido acrílico o cloruro del ácido propenoico) eran productos de la sociedad Aldrich. La 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona era también un producto de la sociedad Aldrich.

- 10 El cicloocteno (COE) era un producto de la sociedad Aldrich, que se destiló sobre CaH_2 y se desgasificó antes de su utilización.

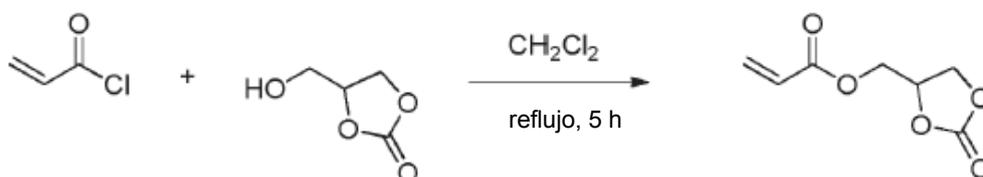
El tetrahidrofurano (THF) se sometió a reflujo bajo Na/benzofenona, se destiló y desgasificó antes de su utilización. Todos los demás disolventes fueron utilizados tal como se recibieron.

Los espectros FTIR (Infrarrojo por transformada de Fourier) fueron registrados en un aparato Shimadzu IRAffinity-1.

- 15 Los espectros RMN se registraron bajo espectrómetros AM-500 Bruker y AM-400 Bruker, a 298 K en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se referenciaron en relación al tetrametilsilano (TMS) utilizando la resonancia (^1H) o (^{13}C) de los disolventes deuterados. Las masas molares medias en número y en peso (M_n y M_w) y la polidispersividad PDI (M_w / M_n) de los polímeros se determinaron por cromatografía de permeación de gel (GPC) utilizando un instrumento Polymer Laboratories PL-GPC 50. Los espectros de masa se registraron con un espectrómetro (Bruker) AutoFlex LT de alta resolución equipado de una fuente láser pulsada N2 (337 nm 4 ns de ancho de impulso).
- 20

Ejemplo 1: Síntesis del (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilpropenoato (agente de transferencia de cadena o CTA)

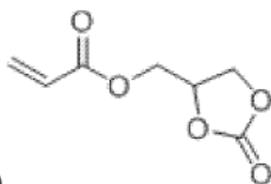
:



Esquema 1

- 30 A una solución de 7 g de carbonato de glicerol en diclorometano seco (15ml) se añadieron, gota a gota, 4,8 mL (5,7g) de cloruro de acrilóilo a temperatura ambiente. La solución clara resultante se calentó lentamente a 45°C y se sometió a reflujo durante 5 horas suplementarias. Al final de este periodo, la solución se enfrió a la temperatura ambiente y el disolvente se evacuó por destilación. El producto oleoso bruto así obtenido se purificó por destilación en vacío. Se obtuvo un producto claro e incoloro (rendimiento 9,2 g es decir 90%). Los datos de RMN de este
- 35 producto eran los siguientes: RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K): $\delta = 4,3-4,6$ (4H, m, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{OCOO}$), 4,9-(1H, m, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{OCOO}$), 5,9 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 10,7$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6,1 (1H m, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6,4 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 17,2$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K) $\delta = 63,2$, 66,2 ($\text{CH}_2\text{-5CC}$), 74,0 (CH-5CC), 127,2 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$), 132,5 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$), 154,8 (O=COO), 165,5 (O=CO).

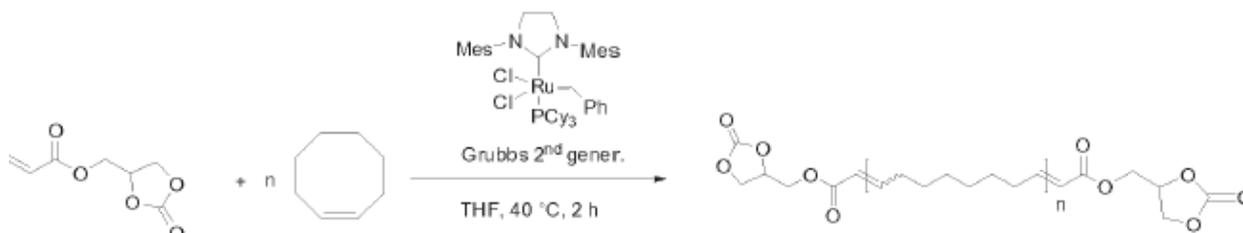
Se obtuvo así el (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilpropenoato (CTA) de fórmula (11).



- 40 (11)

Ejemplo 2: Síntesis de una poliolefina insaturada que comprende dos grupos terminales (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metiloxicarbonilo a partir del COE y del CTA sintetizado en el ejemplo 1

La reacción se realizó según el esquema 2 siguiente:



5

Esquema 2

La polimerización se realizó habitualmente según los datos siguientes.

Un matraz de 100 mL se carga bajo agitación y de manera secuencial con THF (tetrahidrofurano) (5 mL), COE (1,4 mL) y la cantidad apropiada de agente de transferencia (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-2-propenoato. La solución resultante se termostató a 40°C y la polimerización se desencadenó por inyección de una solución de precatalizador, preparada disolviendo un catalizador de Grubbs 2ª generación ("Ru") (5,0 mg) en THF (3 mL). Después de dos horas de reacción, la mezcla se vertió en metanol frío acidificado. Los polímeros presentes se recuperaron por filtración y se secaron a 25°C en vacío.

10

El compuesto de fórmula (10) se sintetizó de esta manera,

15 Según esta reacción se realizaron diferentes ensayos. Se resumen en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

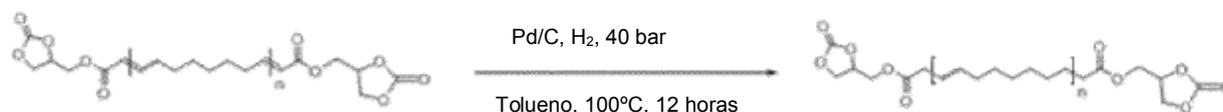
Ensayo	[CTA]/[Ru]	[COE]/[CTA]	Conv.	Mn _{GPC}	PDI
	(mol/mol)	(mol/mol)	(%)	(g/mol)	
E1	30	66	100	47 800	1,60
E2	50	40	100	12 200	1,69
E3	80	80	100	7 900	1,48
E4	50	3	100	2 200	1,51

Los análisis RMN del polímero obtenido en el E2 dieron los valores siguientes, que confirman la fórmula estructural (10) de este polímero. RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) – unidad de repetición *trans*: 1,30, 1,97, 5,39; unidad de repetición *cis*: 1,30, 2,03, 5,34; grupo terminal: 2,25 (m, 2H, -CH₂-CH=COO), 4,30, 4,63 (m, 4H, CH₂-CH-CH₂OCOO), 4,96 (m, 1H, CH₂-CH-CH₂OCOO), 5,87 (d, *J*_{trans} = 15,2 Hz, 1H, -CH=CH-COO), 7,07 (m, 1H, -CH=CH-COO, *J*_{trans} = 15,0 Hz, *J* = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298 K) – unidad de repetición: 130,34 (*trans*), 129,88 (*cis*), 32,63, 29,77, 29,69, 29,24, 29,20, 29,07, 27,26; grupo terminal: 62,80, 66,0 (-CH₂-CH-CH₂OCOO), 73,87 (-CH₂-CH-CH₂OCOO), 119,50 (-CH=CH-COO-), 152,04 (-CH=CH-COO-), 154,6 (O=COO), 165,9 (OC=O).

20

25 **Ejemplo 3: Síntesis de una poliolefina saturada que comprende dos grupos terminales (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metiloxicarbonilo por hidrogenación catalítica de una poliolefina insaturada que comprende dos grupos terminales (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metiloxicarbonilo del ejemplo 2.**

La reacción se realizó según el esquema 3 siguiente:



Esquema 3

- 5 En un reactor de 50 mL equipado con una barra magnética se introdujeron 0,500g de polímero en 20 mL de tolueno, después 0,05g de catalizador Pd/C (10% en masa). El reactor se llevó a 40 bar (aproximadamente 4 MPa) bajo presión de hidrógeno y 100°C durante 12 horas. La mezcla se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se ventiló, después la suspensión se vertió en metanol. El polímero se recuperó por extracción con tolueno en caliente. A continuación, la solución se vertió de nuevo en metanol y el precipitado en forma de polvo blanco se recuperó por filtración y se secó en vacío a 40°C.

La hidrogenación de los dobles enlaces se confirmó por RMN ^1H y ^{13}C .

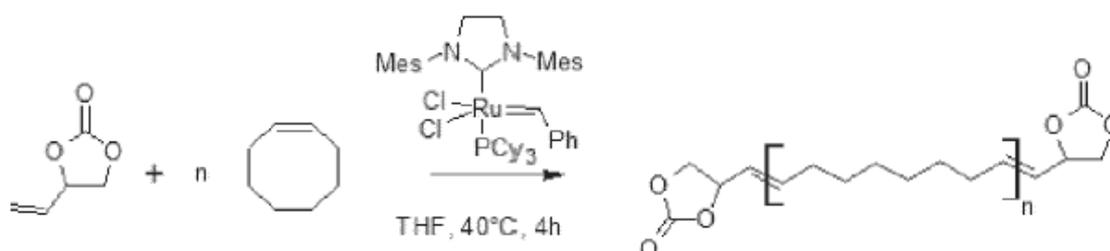
Ejemplo 4: Síntesis de poliuretanos a partir de una poliolefina insaturada que comprende dos grupos terminales (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metiloxicarbonilo del ejemplo 2

- 15 Se pusieron en reacción, separadamente, a 80°C y en una relación estequiométrica, una mezcla de una de las poliolefinas que comprenden dos grupos terminales (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metiloxicarbonilo del ejemplo 2 y de una diamina primaria de tipo poliéterdiamina (JEFFAMINE EDR 176, Huntsman), y esto hasta la desaparición completa de la banda infrarroja característica de los grupos 1,3-dioxolan-2-ona (a 1800 cm^{-1}) y la aparición de las bandas características de la unión carbamato (banda a 1700 cm^{-1}). La duración de la reacción era aproximadamente de 72 horas.
- 20 En cada caso, el producto así sintetizado llevó a la formación de un poliuretano, cuya mezcladura bicomponente formulada de forma adecuada permitió obtener propiedades adhesivas.

Ejemplo 5: Síntesis de una poliolefina insaturada que porta dos grupos terminales 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo a partir de cicloocteno y del agente de transferencia de cadena 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona

- 25 La reacción de síntesis se realizó por polimerización por apertura de ciclo ROMP del cicloocteno (COE) en presencia de un catalizador de Grubbs y del agente de transferencia (CTA) 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona.

La reacción se realizó según el esquema 4 siguiente:



Esquema 4

La polimerización se realizó habitualmente según los datos siguientes.

- 30 Un matraz de 100 mL se cargó bajo agitación y de manera secuencial con THF (tetrahidrofurano) (5 mL), COE (1,4 mL) y la cantidad apropiada de agente de transferencia 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona. La solución resultante se termostató a 40°C y la polimerización se desencadenó por inyección de una solución de precatalizador, preparada disolviendo un catalizador de Grubbs 2ª generación ("Ru") (5,0 mg) en THF (3 mL). La relación de COE a CTA era

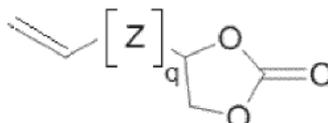
de 20. Después de cuatro horas de reacción, la mezcla se vertió en metanol frío acidificado. Los polímeros presentes se recuperaron por filtración y se secaron a 25°C en vacío.

Los análisis RMN del polímero obtenido en el ensayo dieron los valores siguientes, que confirman la fórmula estructural de este polímero: RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) δ unidad trans de la cadena principal: 1,30, 1,97, 5,39; unidad cis de la cadena principal: 1,30, 2,03, 5,34; final de la cadena ciclocarbonato: 4,12, 4,56 (t, 2H, CH=CH-CH-CH₂OCCO), 5,09 (m, 1H, -CH=CH-CH-CH₂OCCO), 5,53 (dt, 1H, J_{trans} = 15,0 Hz, -CH=CH-CH-CH₂OCCO), 5,97 (m, J_{trans} = 14,8 Hz, J = 7,0 Hz, 1H, CH=CH-CH-CH₂OCCO). RMN ^{13}C [^1H](CDCl_3 , 125 MHz, 298 K) δ unidad trans de la cadena principal: 130,34 (*trans*), unidad cis de la cadena principal: 129,88 (*cis*), 32,63, 29,77, 29,69, 29,24, 29,20, 29,07, 27,26 final de la cadena ciclocarbonato: 69,51, 78,24, 123,89, 140,02 (-CH=CH-CH-CH₂OCCO), 155,10 (O=CO).

REIVINDICACIONES

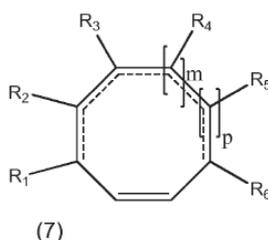
1. Procedimiento de preparación de al menos un polímero hidrocarbonado que porta dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de polimerización por apertura del ciclo por metátesis en presencia:

- 5
- de al menos un catalizador de metátesis, preferentemente un catalizador que comprende rutenio, de forma más más preferida un catalizador de Grubbs;
 - de al menos un compuesto agente de transferencia de cadena (CTA) de fórmula (15):



10 estando constituido el grupo Z por al menos un grupo alqueno eventualmente unido a un grupo divalente carboxilo u oxi, portando el grupo Z de 1 a 19 átomos de carbono y siendo q un número entero igual a 0 o 1; y

- 15
- de al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos que comprenden al menos un ciclo hidrocarbonado y generalmente de 6 a 16, de preferencia de 6 a 12, átomos de carbono por cada ciclo, comprendiendo dicho ciclo al menos un doble enlace carbono-carbono, y los derivados sustituidos de este compuesto, siendo dicho compuesto de fórmula (7)



en la cual:

- 20
- cada enlace carbono-carbono de la cadena indicada con es un doble enlace o un enlace simple, de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica;
 - los grupos R1 y R6 son los dos hidrógeno o bien cada uno es diferente a hidrógeno y están unidos entre sí como miembros de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado (es decir que porta al menos un doble enlace carbono-carbono, incluyendo los aromáticos);
 - los grupos R2, R3, R4 y R5, son cada uno, independientemente o no de los demás grupos, un hidrógeno, un grupo halógeno, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo alquilo, pudiendo estar ligados entre sí los grupos R2 a R5 como miembros de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado;
 - m y p son números enteros comprendidos cada uno en una horquilla que va de 0 a 5, estando comprendida la propia suma m + p en una horquilla de 0 a 6,
- 25

30 realizándose esta etapa durante un tiempo estrictamente superior a 3h cuando el compuesto de la fórmula (15) es la 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona, y durante un tiempo superior o igual a 2h en todos los demás casos.

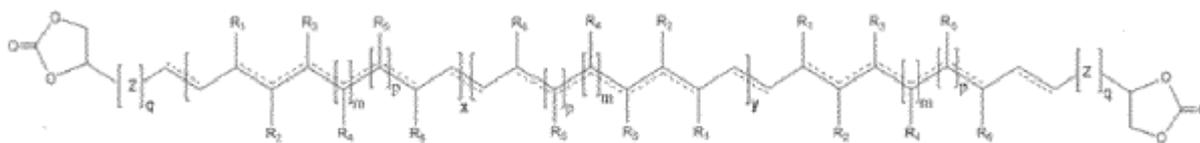
2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, siendo dicho procedimiento tal que el compuesto de fórmula (15) se selecciona entre la 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona, la 4-(viniloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, la 4-(acrilóloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, las 4-(alquenoiloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona y las 4-(alquenoiloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona

35 3. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, comprendiendo este procedimiento, además, una etapa suplementaria de hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono.

4. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, susceptible de ser obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo según la reivindicación 4, siendo dicho polímero hidrocarbonado de fórmula (1):

5

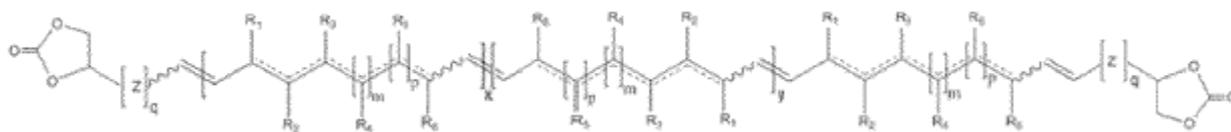


(1)

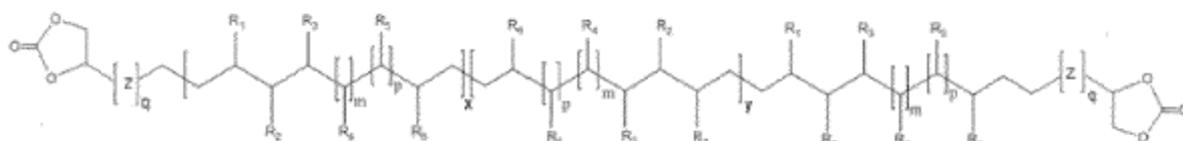
en la cual:

- cada enlace carbono-carbono de la cadena indicada con  es un doble enlace o un enlace simple, de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica;
- los grupos R1 y R6 son los dos hidrógenos o bien cada uno es diferente a hidrógeno y están unidos entre sí como miembros de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado (es decir comprendiendo al menos un doble enlace carbono-carbono, incluyendo los aromáticos);
- los grupos R2, R3, R4 y R5, son cada uno, independientemente o no de otros grupos, un hidrógeno, un grupo halógeno, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo alquilo, pudiendo estar ligados entre sí los grupos R2 a R5 como miembros de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado;
- el grupo Z está constituido por al menos un grupo alquileo eventualmente unido a un grupo divalente carboxilo u oxo, portando el grupo Z de 1 a 19 átomos de carbono;
- q es un número entero igual a 0 o 1;
- m y p son números enteros comprendidos cada uno en una horquilla que va de 0 a 5, estando comprendida la propia suma m + p en una horquilla de 0 a 6; y
- x e y son cada uno un número entero, independientemente uno del otro, siendo la suma x + y tal que la masa molar media en número Mn del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) está comprendida en una horquilla que va de 600 a 20000 g/mol, y la polimolecularidad (PDI) del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) está comprendida en una horquilla de 1,1 a 3,0 y preferentemente de 1,4 a 2,5.

6. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo según la reivindicación 5, siendo dicho polímero hidrocarbonado de fórmula (2) o de fórmula (3):



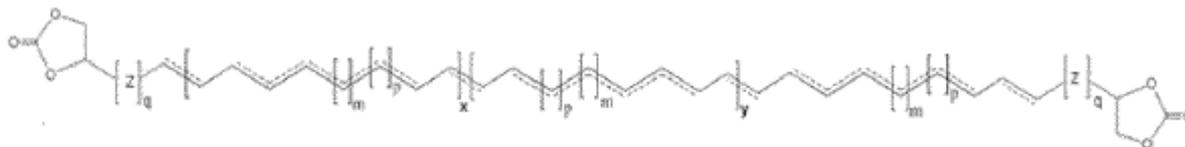
(2)



(3)

en las cuales  m, p, q, Z, x, y, R1, R2, R3, R4, R5 y R6 tienen los significados dados en la reivindicación 5, y la unión  significa que la unión está orientada geoméricamente de un lado o del otro en relación al doble enlace (cis o trans).

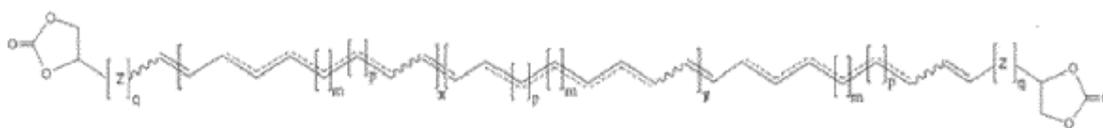
5 7. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales (con terminación 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo según la reivindicación 5, siendo dicho polímero hidrocarbonado de fórmula (4):



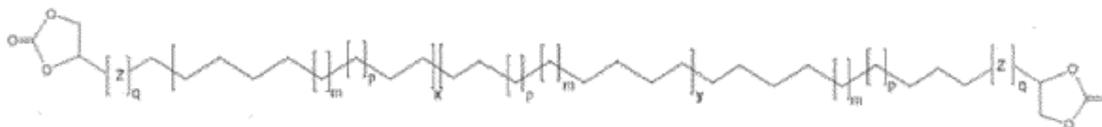
(4)

- en la cual , m, p, q, Z, x e y tienen los significados dados en la reivindicación 5.

8. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales con terminaciones 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, según la reivindicación 7, siendo dicho polímero hidrocarbonado de fórmula (5) o de fórmula (6)



(5)



(6)

10 en las cuales , , m, p, q, Z, x e y tienen los significados dados en la reivindicación 5 o en la reivindicación 6.

15 9. Procedimiento de preparación de poliuretanos que comprenden la reacción de al menos un polímero hidrocarbonado según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, con al menos un compuesto que comprende al menos uno, preferentemente al menos dos, grupos amina, por ejemplo, seleccionados entre las aminas, las diaminas, las triaminas y las poliaminas.

10. Poliuretanos susceptibles de ser obtenidos por el procedimiento de preparación según la reivindicación 9.