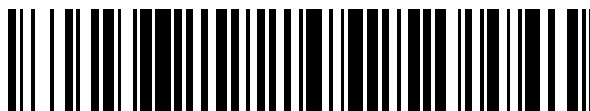


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 834**

51 Int. Cl.:

C08G 65/14 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 65/332 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2015 PCT/EP2015/079744**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16096822**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2015 E 15813764 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3233966**

54 Título: **Modificación de alquil-polialquilenglicol con epóxidos**

30 Prioridad:

16.12.2014 EP 14198286

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

19.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ERNST, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 700 834 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

Modificación de alquil-polialquilenglicol con epóxidos

Base de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de alquilpolialquilenglicoles con una insaturación etilénica cerrados por un lado, los polialquilenglicoles obtenibles de acuerdo con este procedimiento y su uso.

Estado de la técnica

10 El documento CN 101712755 describe un polímero de alcoxi-poliéter, que en un extremo de la molécula exhibe por lo menos un enlace doble. La fórmula general del polímero es $AO-(CH_2CHR_1O)_m-CH_2-CH_2OH-CH_2-O-XCHR_2=CH_2$, en la que A representa un alquilo lineal o ramificado, R_1 representa H, CH_3 o CH_2CH_3 , R_2 representa H o CH_3 y X son diferentes tipos de unión como $-CH_2-$, $-Ph-$, $-CO-$ etc. La preparación de este compuesto ocurre mediante la reacción de un alcoholato con óxido de etileno. El producto intermedio obtenido es transformado mediante reacción con un compuesto de epóxido que contiene un enlace doble terminal, y con ello se obtiene el polímero.

15 El documento DE 4004883 (US 5,162,590) describe vinilpolieteralcoholes. Estos sirven como producto intermedio para la reacción adicional con sulfitos hasta polietersulfonatos. Los vinilpolieteralcoholes son preparados mediante reacción de polieteralcoholes $R(OA)_n-OH$ con (exclusivamente) viniloxirano en presencia de una base, en la que R representa grupos alquilo, alqueno o arilo. Preferiblemente, para R se usan grupos alquilo de cadena larga. A partir de los ejemplos es evidente que aquí son mezclas de oxoalcoholes. A representa grupos 1,2-alqueno. La construcción de la cadena de óxido de alqueno y la incorporación de los grupos reactivos no ocurre en el sentido de una reacción de un recipiente. Los vinilalcoholes son adecuados como sustancias con actividad superficial y pueden ser usados, entre otros, en la industria del lavado y los detergentes, galvanoplastia, industria textil, etc.

20

El documento US 4,436,672 describe un procedimiento para la recuperación de aceite, usando etersulfonatos de glicerina. Además, se describe la preparación de los etersulfonatos de glicerina. Primero, en una reacción de alcoxilación se forma el producto de adición de alquinglicol. Este reacciona en una formación de éter, con un compuesto de alilglicidilo. En esta última etapa reacciona el alilglicidiléter así obtenido en una reacción de sulfonación, hasta los correspondientes etersulfonatos de glicerina.

25

El documento CN 102464797 describe un copolímero soluble en agua para la condensación térmica a base de un monómero de enol-éter, que es obtenido mediante reacción de metil-polietilenglicol con un derivado de alilglicidilo.

30 El documento JP 2012057030 describe la formación de éter de glicidil(met)acrilato con monoalcoxipolialquilenglicol. Los alilglicidiléteres obtenidos pueden ser usados como agentes de dispersión o en composiciones hidráulicas.

El documento EP 0244841 describe compuestos con actividad superficial que exhiben una unidad de alilo o metalilo polimerizable. Los compuestos tienen la fórmula general $R_1O-(AO)_x-CH_2CH(O(AO)_y)H-CH_2OCH_2CR_2=CH_2$, en la que R_1 representa alquilo C_8-C_{30} , alqueno C_8-C_{30} , alquilo C_8-C_{30} arilo o aralquilo C_8-C_{30} -arilo, R_2 representa hidrógeno o metilo, A representa alqueno C_2-C_4 , x representa 1 a 100 y y representa 1 a 200. Estos compuestos son obtenidos mediante reacción de $R_1O-(AO)_x-H$ con un glicidiléter. Al producto intermedio así obtenido se añaden 1 a 200 mol de óxido de alqueno C_2-C_4 y así se preparan los compuestos descritos anteriormente.

35

El documento US 5.001.189 describe polioxialquilenéteres. Pueden ser usados para la preparación de poliuretanos dispersables. Los polioxialquilenéteres tienen un promedio de peso molecular de 400 a 10.000 y poseen por lo menos tanto un grupo hidroxilo terminal, como también una unidad $-SO_3X$ (X = H, metal alcalino, ion amonio).

40

El documento EP 2463314 describe un procedimiento para la preparación de polímeros de peine, mediante esterificación, en el que se esterifica por lo menos un ácido policarboxílico o su sal con por lo menos un monohidroxipoliéter. Al respecto, en la primera etapa se prepara una mezcla de reacción que contiene ácidos policarboxílicos, en la segunda etapa se calienta esta mezcla a 80 °C, y después de la adición de una base en la última etapa se obtienen polímeros de peine, mediante esterificación a una temperatura ≥ 80 °C. Además, el documento EP 2463314 describe polímeros de peine, composiciones de tipo polímero de peine, composiciones de unión hidráulica y artículos moldeados así como el uso de los polímeros de peine y composiciones que tienen polímeros de peine.

45

El documento DE 3140160 describe derivados de polietilenglicol de la fórmula general $HO-(CHRCH_2O)_x-(CH_2CH_2O)_n-(CH_2CHRO)_yH$, en la que R representa alquilo, alcoximetilo o alquenoiloximetilo, n es 20 a 50, x y y son 0 a 8, en los que x+y está entre 1 a 8. Estos derivados son obtenidos mediante adición de óxido de alqueno, alquil- o alquenoilglicidiléter sobre mezclas de polietilenglicoles en presencia de un catalizador básico.

50

El documento WO 2009/000852 describe un proceso para la preparación de compuestos de alcoxilato. Al respecto, a un sistema reactor se alimentan compuestos que poseen átomos reactivos de hidrógeno, junto con un catalizador DMC (cianuro de metal doble). Los compuestos son puestos en contacto con óxido de propileno y/u óxido de butileno. La mezcla resultante de producto es puesta ahora en contacto con óxido de etileno y forma la segunda mezcla de producto. Los compuestos de alcoxilato formados tienen una función alcohol en la molécula; ésta puede reaccionar con por lo menos un equivalente de PO o EO.

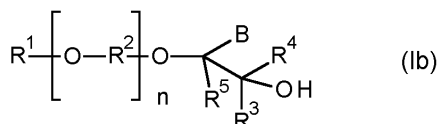
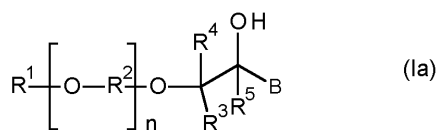
Los procedimientos conocidos para la preparación de alquilpolialquilenglicoles (APG) reactivos (insaturados) y en especial polietilenglicoles (PEG) reactivos requieren aún mejora. Los polialquilenglicoles reactivos son preparados en general mediante alcoxilación de alcoholes iniciadores reactivos. Los alcoholes iniciadores conocidos son por ejemplo isoprenol, metilalcohol o hidroxibutilviniléter. Puede ser desventajosa para este procedimiento la falta de estabilidad del alcohol, que limita la calidad que puede ser alcanzada para el glicolpolialquilenglicol (PAG). También, la volatilidad del alcohol iniciador puede conducir a que solventes añadidos con el catalizador, en particular agua, no pueden ser eliminados completamente. Eso conduce a que obligatoriamente surja una cierta fracción de glicolpolialquilenglicol (PAG) o alquilpolialquilenglicol no finalizado con un grupo terminal reactivo. Mediante ello se disminuye así mismo la calidad del glicolpolialquilenglicol (PAG). Sólo un proceso de varias etapas con etapas intermedias que pueden ser bien deshidratadas, pueden remediar eso. Sin embargo, debido a las dificultades inherentes por descomposición y/o infiltración de solventes, entonces sólo pueden obtenerse polialquilenglicoles (PAG) en calidad aun aceptable, con masas molares en el intervalo de 1.100 g/mol. En el caso de isoprenol como iniciador, la calidad disminuye continuamente con el grado más alto de etoxilación. Para una masa molar de aproximadamente 2.000 g/mol de glicolpolialquilenglicol, se obtiene sólo aun glicolpolialquilenglicol en pureza de 80 %. Esto puede ser evitado sólo mediante reducción de la temperatura de etoxilación. Aquí es válida sin embargo una limitación, por ejemplo por medidas de seguridad.

Por ello, la presente invención basa el objetivo en suministrar un procedimiento mejorado para la preparación de polialquilenglicoles reactivos, en el cual se eviten las desventajas mencionadas. En particular, de acuerdo con este procedimiento, debería ser posible poner a disposición polialquilenglicoles altamente puros y reactivos. Al respecto, debería ocurrir sólo una reacción de una etapa con cantidades estequiométricas de epóxidos.

De modo sorprendente se encontró ahora que este objetivo se logra cuando primero se prepara polialquilenglicol de acuerdo con procedimientos corrientes, mediante polimerización por apertura de anillo de óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, con un alcoholato y a continuación termina la reacción con un epóxido o equivalente de epóxido con grupos con insaturaciones etilénicas. A continuación, dependiendo del epóxido o equivalente de epóxido usado, pueden ocurrir aun otras formaciones de derivado. De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse polialquilenglicoles reactivos, altamente puros, con una insaturación etilénica y terminados en un lado con otros grupos terminales. Al respecto, de manera ventajosa es necesaria sólo una pequeña cantidad de uso de epóxidos complejos.

Resumen de la invención

Por ello, es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de polialquilenglicoles de las fórmulas generales (Ia) o (Ib) o mezclas de ellos:

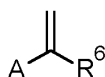


en la que

R₁ representa alquilo C₁ - C₆ lineal o ramificado,

cada R₂ representa independientemente uno de otro alcano 1,2 diilo con 2 a 4 átomos de carbono;

B representa hidrógeno o el grupo



en el que A está unido al resto de la molécula;

R₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₀;

R₃ y R₅ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₀,

5 en los que R₃ y R₅ pueden formar también conjuntamente con los átomos de C a los que están unidos, un carbociclo de 4 a 8 miembros, saturado o insaturado, el cual está sustituido con



en el que A está unido al resto de la molécula y en el que el carbociclo puede portar dado el caso otros sustituyentes, elegidos de entre grupos alquilo C₁-C₁₀ y alqueno C₂-C₁₀;

10 teniendo como condición que cuando B es hidrógeno, R₃ y R₅ forman conjuntamente con los átomos de C a los cuales están unidos, el carbociclo saturado o insaturado con 4 a 8 miembros;

A representa un enlace simple o alqueno C₁-C₁₀;

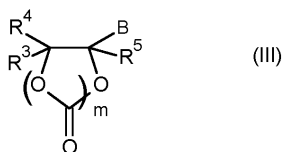
R₆ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₀;

n representa 1 a 100;

que comprende las siguientes etapas:

15 a) preparación de un compuesto R₁-[O-R₂]_nOH (II), y

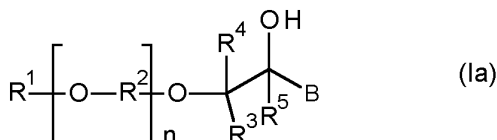
b) reacción de R₁-[O-R₂]_nOH (II) de la etapa a) en presencia de un catalizador, con un epóxido o un equivalente de epóxido de la fórmula (III)



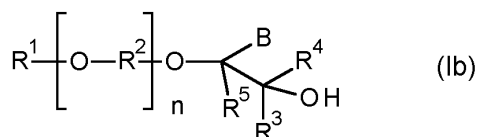
para obtener compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o mezclas de ellos,

20 en los que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y B en las fórmulas (II) y (III) exhiben los significados mencionados anteriormente y m es 0 o 1.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de polialquilenglicoles de las fórmulas generales (Ia) o (Ib) o mezclas de ellos:



25

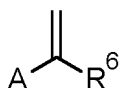


en las que

R₁ representa alquilo C₁ - C₆ lineal o ramificado,

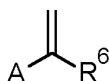
cada R₂ representa independientemente uno de otro alcano 1,2 diilo con 2 a 4 átomos de carbono;

30 B representa hidrógeno o el grupo



en el que A está unido al resto de la molécula;

- 5 R₃, R₄, R₅ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₀; en los que R₃ y R₅ pueden formar conjuntamente con los átomos de C a los cuales están unidos, un carbociclo de 4 a 8 miembros, saturado o insaturado, el cual está sustituido con



en el que A está unido al resto de la molécula y en el que el carbociclo puede portar dado el caso otros sustituyentes elegidos de entre grupos alquilo C₁-C₁₀ y alqueno C₂-C₁₀;

- 10 teniendo como condición que cuando B sea hidrógeno, R₃ y R₅ forman conjuntamente con los átomos de C a los cuales están unidos, el carbociclo saturado o insaturado con 4 a 8 miembros;

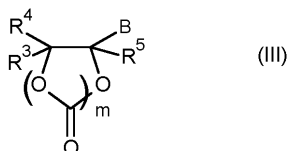
A representa un enlace sencillo o alqueno C₁-C₁₀;

R₆ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₀;

n representa 1 a 150;

que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) Preparación de un compuesto R₁-[O-R₂]_nOH (II), y
 b) reacción de R₁-[O-R₂]_nOH (II) de la etapa a) en presencia de un catalizador con un epóxido o un equivalente de epóxido de la fórmula (III)



para obtener compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o mezclas de ellos,

- 20 en las que los R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y B de las fórmulas (II) y (III) exhiben los significados mencionados anteriormente y m es 0 o 1.

- 25 Otro objetivo de la invención son polialquilenglicoles, que son obtenibles mediante el procedimiento descrito previamente y a continuación. Estos polialquilenglicoles se distinguen porque son altamente puros, de alto peso molecular así como reactivos y pueden ser obtenidos sólo con pequeñas cantidades de uso de epóxidos complejos, como no pueden ser alcanzados de acuerdo con procedimientos del estado de la técnica.

Otro objetivo de la invención es el uso de polialquilenglicoles, que son obtenibles mediante el procedimiento descrito anteriormente y a continuación, en particular como o en agentes cosméticos, en agentes farmacéuticos, en agentes microbiológicos, en agentes de dispersión para pigmentos y materiales de relleno, como comonomeros para la síntesis de copolímeros o en plastificantes para hormigón.

- 30 Descripción detallada de la invención

En el marco de la presente invención alquilo C₁-C₆ representa un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos aquí metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo e isómeros de posición de ellos.

- 35 Alquilo C₇-C₃₀ representa un radical alquilo lineal o ramificado con 7 a 30 átomos de carbono. Son ejemplos aquí heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo e isómeros de posición de ellos.

En el marco de la presente invención alqueno C₂-C₁₀ representa grupos alqueno lineales o ramificados con 2 a

10 átomos de carbono. Son ejemplos aquí etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, octileno, nonileno y decileno.

En el marco de la presente invención óxido de alquileo representa óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno o mezclas de ellos.

- 5 En el marco de la presente invención, por PEG se entienden polietilenglicoles, por PAG se entienden polialquilenglicoles y por APAG se entienden alquilpolialquilenglicoles. El grado de alcoxilación de estos glicoles mencionados está por regla general entre 1 y 150.

El procedimiento de acuerdo con la invención exhibe las siguientes ventajas:

- síntesis de un recipiente,
- 10 • posible uso del epóxido reactivo en cantidades estequiométricas.

Los polialquilenglicoles obtenidos se distinguen porque:

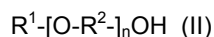
- son altamente puros,
 - exhiben elevado peso molecular,
 - son reactivos,
- 15 • pueden ser preparados a partir de materias primas renovables.

Altamente puro denomina aquí en particular la pureza respecto a componentes que entrecruzan que tienen varios grupos con insaturación etilénica. Los productos de acuerdo con la invención consisten opcionalmente en una mezcla de alquilpolialquilenglicol y el producto deseado o sólo el producto deseado, dependiendo de qué tan ampliamente se opere la transformación. El alquilpolietilenglicol puede ser considerado como inerte respecto a reacciones secundarias, como polimerizaciones. El exceso de epóxido o de equivalente de epóxido es eliminado por ejemplo mediante destilación.

20

Etapa a)

En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención se prepara un compuesto



25 en el que

R₁ representa alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado;

cada R₂ representa independientemente uno de otro alcano 1,2 diilo con 2 a 4 átomos de carbono;

n representa 1 a 150.

30 Los compuestos (II) preferidos para el uso en la etapa a) son aquellos en los cuales R₁ representa grupos alquilo de cadena corta, preferiblemente grupos alquilo C₁-C₆, de modo particularmente preferido grupos alquilo C₁-C₂, en particular metilo.

Otros compuestos (II) preferidos en la etapa a) son aquellos en los cuales n representa 1 a 90, de modo particularmente preferido representa 2 a 115.

35 El compuesto (II) es obtenido mediante una reacción de un alcohol de la fórmula general R₁-OH, en la que R₁ tiene los significados mencionados anteriormente, con óxido de alquileo en presencia de un catalizador, en el que el número total de átomos de carbono del óxido de alquileo es 2 a 4.

La elección de las condiciones de reacción para la transformación del alcohol con un óxido de alquileo puede ocurrir de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos.

40 Como óxido de alquileo se usa por regla general óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de ellos.

Preferiblemente se usan óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de ellos. En especial se usa óxido de etileno.

Etapa b)

En la etapa b) reacciona el compuesto (II) con un epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula general (III), en la que los radicales R₃, R₄, R₅, y B son como se definió anteriormente.

5 Los compuestos (II) preferidos de modo particular para el uso en la etapa b) son alquilenglicol-mono-(alquil C₁-C₃₀ éter) y polialquilenglicol-mono-(alquil C₁-C₃₀-éter), en los que en la masa molar es preferiblemente 100 a 8.100 g/mol.

En el caso de los metilpolietilenglicoles preferidos, la masa molar del metilpolietilenglicol es de 1.000 a 5.500 g/mol, de modo particularmente preferido 2.000 a 5.000 g/mol.

10 Por mol del compuesto (II) se usan por regla general 1 a 2 mol, preferiblemente 1 a 1,5 mol de epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula (III). Los residuos eventualmente remanentes de epóxido que no reaccionó, pueden ser separados por destilación o ser eliminados mediante arrastre con un gas inerte, como nitrógeno o argón.

La reacción en la etapa b) ocurre comúnmente a una temperatura de 50 °C a 180 °C, preferiblemente a 85 °C a 160 °C, de modo particularmente preferido a 95 °C a 150 °C.

15 La reacción en la etapa b) ocurre usualmente a presión normal o presión elevada de hasta 1.000 kPa, preferiblemente la reacción tiene lugar a presión normal.

20 El compuesto (II) de la etapa a) puede ser calentado junto con el epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula (III) hasta que se alcanza la temperatura deseada de reacción. Otra posibilidad es que se caliente primero el compuesto (II) de la etapa a) a la temperatura de reacción. Para ello, se dosifica el epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula (III), a temperatura de reacción.

25 Preferiblemente, el compuesto (II) de la etapa a) es calentado a la temperatura de reacción. Para ello, se dosifica el epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula (III) a temperatura de reacción. Esto puede ocurrir en una o varias de las etapas a diferentes temperaturas. La dosificación puede ocurrir también durante un largo tiempo y al respecto mantenerse constante la temperatura o aumentarse continuamente. Después de la dosificación completa del epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula (III), puede mantenerse la mezcla durante un cierto tiempo, a la temperatura de reacción u otra temperatura.

Como catalizadores se usan por regla general metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos, fosfanos, cianuros de metal doble, ácidos Lewis o aminas terciarias.

30 Son metales alcalinos preferidos litio, sodio o potasio, de modo particularmente preferido potasio.

Son hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos preferidos hidróxido de litio, de sodio, de potasio, de calcio o de bario, de modo particularmente preferido hidróxido de litio, de sodio, de potasio.

35 Son alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos preferidos metilato de sodio, metilato de potasio, etilato de sodio, etilato de potasio o tert.-butilato de potasio, de modo particular se prefieren metilato de sodio o metilato de potasio.

Son acetatos de metales alcalinos o alcalinotérreos acetato de sodio (NaOAc) o acetato de potasio (KOAc), de modo particularmente preferido acetato de sodio (NaOAc).

Son hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos hidruro de litio, hidruro de sodio o hidruro de potasio, de modo particular se prefiere hidruro de sodio.

40 El fosfano preferido es trifenilfosfano.

Son ácidos Lewis preferidos B(CH₃)₃, B(OH)₃, BF₃, B(Cl)₃, AlCl₃, Al(OEt)₃, Ti(OiPr)₄, de modo particular se prefiere BF₃.

Son aminas terciarias preferidas trimetilamina, trietilamina, tris(etilhexilamina), tripropilamina, tributilamina, trihexilamina, trioctilamina o piridina.

45 Son cianuros de metales dobles preferidos Mn₃[Co(CN)₆]₂ y Zn₃[Co(CN)₆]₂.

El catalizador es usado preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 5 % molar, referido al alcohol R₁-[O-R₂]_n-OH (II).

La reacción en la etapa b) puede ser ejecutada también en presencia de un solvente inerte bajo las condiciones de reacción. Son ejemplos de estos solventes por ejemplo tetrahidrofurano, metil-tert.-butiléter, dioxano, tolueno o xileno. Preferiblemente la reacción es ejecutada sin solvente externo (es decir añadido).

5 La reacción de acuerdo con la invención puede ser ejecutada continuamente o de forma discontinua, preferiblemente es ejecutada de manera discontinua.

La reacción de acuerdo con la invención puede ser ejecutada en un recipiente con agitación, un reactor sin bombeo, una cascada de recipientes con agitación o un reactor de tubo, preferiblemente es ejecutada en un recipiente con agitación o reactor sin bombeo.

10 En una primera forma de realización, para la reacción de acuerdo con la invención se usan epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) en la que

R₃, R₄, R₅ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆ en los que

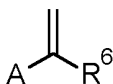
R₃ y R₅ conjuntamente con el grupo al cual están unidos forman un carbociclo saturado o insaturado con 5 a 7 miembros, el cual está sustituido con



en el que el carbociclo dado el caso está sustituido con alquilo C₁-C₄, A y R₆ exhiben los significados mencionados anteriormente y m representa 0 o 1.

De modo particularmente preferido, para la reacción de acuerdo con la invención se usan epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) en la que

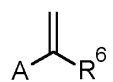
20 R₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆, R₃ y R₅ conjuntamente con el grupo al cual están unidos forman un carbociclo saturado o insaturado con 5 a 7 miembros el cual está sustituido con



en el que el carbociclo dado el caso está sustituido con alquilo C₁-C₄, A y R₆ exhiben los significados mencionados anteriormente y m representa 0 o 1.

25 De modo más particularmente preferido, para la reacción de acuerdo con la invención se usan epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) en la que

R₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆, R₃ y R₅ conjuntamente con el grupo al cual están unidos, forman un carbociclo saturado o insaturado de 6 miembros, el cual está sustituido con

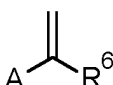


30 en el que el carbociclo dado el caso está sustituido con alquilo C₁-C₄, A y R₆ exhiben los significados mencionados anteriormente y m representa 0 o 1. Preferiblemente m representa 0.

De modo particularmente preferido R₆ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado.

Además, preferiblemente A representa un enlace sencillo o alqueno C₁-C₃.

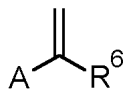
35 En una segunda forma preferida de realización, para la reacción de acuerdo con la invención se usan también epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) en la que B representa el grupo



en el que A está unido al resto de la molécula y R₃, R₄, R₅ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆.

Preferiblemente, para la reacción de acuerdo con la invención se usan también epóxidos o equivalentes de epóxido

de la fórmula (III), en la que B representa el grupo



en el que A está unido al resto de la molécula y R₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆,

- 5 R₃ y R₅ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆ y A y R₆ exhiben los significados mencionados anteriormente.

De modo particularmente preferido R₆ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado.

Más preferiblemente A representa un enlace sencillo o alqueno C₁-C₃.

- 10 En particular, los epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) en la etapa b) para m = 0 son elegidos de entre viniloxirano, 2-metil-2-viniloxirano, óxido de limoneno y 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano.

En especial, los epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) en la etapa b) para m = 0 son elegidos de entre óxido de limoneno y 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano.

Los epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) en la etapa b) para m = 1 son elegidos de entre 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona y 4-metil-4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona.

- 15 Etapa c)

La etapa c) ocurre de manera opcional. En el uso de un catalizador básico en la etapa b) puede ser necesario reducir el carácter básico del producto final. Cuando en la etapa b) se usa un catalizador básico, puede adicionalmente en una etapa c) ajustarse el valor de pH de la mezcla de reacción obtenida en la etapa b), mediante adición de al menos un ácido.

- 20 Esto puede ocurrir mediante una neutralización parcial o total. Puede desearse también desplazar el valor de pH del producto final, al intervalo ácido. Por ello, preferiblemente en la etapa c) se ajusta el valor de pH de 4 a 8. Para estos valores, es bajo el efecto cáustico. La neutralización o acidificación parcial o completa puede ocurrir con ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, CO₂, ácidos minerales e intercambiadores iónicos. Se prefieren ácidos carboxílicos y ácidos minerales, de modo particularmente preferido ácidos carboxílicos.

- 25 Un ácido carboxílico preferido es ácido acético. De modo particular se prefiere ácido acético glacial.

- 30 Otro objetivo de la invención es que el epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula (III), que es usado en la etapa b), sea obtenible de por lo menos una materia prima renovable. En el sentido de la invención, bajo ella se entienden fuentes naturales (biogénicas) y fuentes no fósiles, como petróleo, gas natural o carbón. Preferiblemente el epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula (III) del procedimiento de acuerdo con la invención es obtenido a partir de hidratos de carbono, por ejemplo almidones, celulosa y azúcares o de lignina. Los epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) obtenidos de fuentes renovables exhiben otra relación de isótopos ¹⁴C-a-¹²C-diferente a la de los compuestos obtenidos a partir de fuentes fósiles como petróleo. Los epóxidos o equivalentes de epóxido de la fórmula (III) usados en la etapa b) exhiben de manera correspondiente una relación de isótopos ¹⁴C-a-¹²C en el intervalo de 0,5x10⁻¹² a 5x10⁻¹².

- 35 Otro objetivo de la invención son alquilpolialquilenglicoles de la fórmula (Ia) o (Ib) y mezclas de ellos, que son obtenibles mediante el procedimiento descrito previamente.

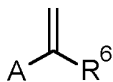
- 40 Se prefieren alquilpolialquilenglicoles de las fórmulas (Ia) o (Ib) o mezclas, cuyo radical R₁ representa alquilo C₁-C₃₀. Los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados. Son compuestos preferidos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o sus mezclas, aquellos en los cuales R₁ representa grupos alquilo de cadena corta, preferiblemente grupos alquilo C₁-C₆, de modo particularmente preferido grupos alquilo C₁-C₂, en particular metilo.

Se prefieren alquilpolialquilenglicoles de las fórmulas (Ia) o (Ib) o sus mezclas, cuyo radical R₂ representa etileno, propileno, 1,2-butileno o un grupo 2,3-butileno o mezclas de ellos, preferiblemente grupos etileno-propileno o mezclas de ellos.

- 45 De modo particularmente se prefieren alquilpolialquilenglicoles de las fórmulas (Ia) o (Ib) o sus mezclas, en las que R₁, R₂, R₆, A exhiben los significados mencionados anteriormente, B representa hidrógeno y

R₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆, R₃ y R₅ conjuntamente con el grupo al

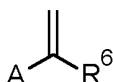
cual están unidos, forman un carbociclo saturado o insaturado con 5 a 7 miembros, el cual está sustituido con



en el que el carbociclo dado el caso está sustituido con alquilo C₁-C₄.

- 5 De modo más particularmente preferido son alquilpolialquilenglicoles de las fórmulas (Ia) o (Ib) o sus mezclas, en las que R₁, R₂, R₆, A exhiben los significados mencionados anteriormente, B representa hidrógeno y

R₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆, R₃ y R₅ conjuntamente con el grupo al cual están unidos, forman un carbociclo saturado o insaturado de 6 miembros, el cual está sustituido con

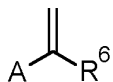


en el que el carbociclo dado el caso está sustituido con alquilo C₁-C₄.

- 10 De modo particularmente preferido R₆ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado.

Más preferiblemente A representa un enlace sencillo o alqueno C₁-C₃.

Además, se prefieren los alquilpolialquilenglicoles de las fórmulas (Ia) o (Ib) o sus mezclas, en las que R₁, R₂, R₆, A exhiben los significados mencionados anteriormente, B representa



- 15 y R₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆, R₃ y R₅ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₆.

De modo particularmente preferido R₆ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado.

Además, preferiblemente A representa un enlace sencillo o alqueno C₁-C₃.

- 20 El grado n de alcoxilación de los alquilpolialquilenglicoles está entre 1 y 150, preferiblemente 1 y 135, en particular 1 y 110. El valor n representa usualmente un valor promedio.

El peso molar de los alquilpolialquilenglicoles está entre 100 y 8.100, en particular entre 2.000 y 7.300.

Otro objetivo de la invención es que para la preparación de los alquilpolialquilenglicoles de acuerdo con la invención, se usa al menos un epóxido o equivalente de epóxido de la fórmula (III), el cual fue sintetizado a partir de por lo menos una materia prima renovable.

- 25 Otro objetivo de la invención es que los alquilpolialquilenglicoles de las fórmulas (Ia) o (Ib) o sus mezclas, que fueron obtenidos mediante los procedimientos descritos anteriormente, exhiben una relación de isótopos ¹⁴C-¹²C en el intervalo de 0,5x10⁻¹² a 5x10⁻¹².

Otro objetivo de la invención es un polímero que contiene en forma copolimerizada:

- a) al menos un polialquilenglicol como se definió anteriormente y
 30 b) al menos un monómero diferente de a).

Preferiblemente los monómeros b) son elegidos de entre

- a) ésteres de ácidos monocarboxi-dicarboxílicos con insaturación etilénica α,β con alcoholes C₁-C₂₀,
 β) compuestos con enlaces dobles con insaturación etilénica α,β que pueden formar polímeros por radicales y al menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula,
 35 □) compuestos con enlaces dobles con insaturación etilénica α,β que pueden formar polímeros por radicales y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula,
 δ) ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀,

ε) monómeros que contienen grupos amida,

φ) ésteres de ácidos monocarboxi-dicarboxílicos con insaturación etilénica α,β con alcanodiolos C_2-C_{30} , amidas de ácidos monocarboxi-dicarboxílicos con insaturación etilénica α,β con aminoalcoholes C_2-C_{30} , en los que están presentes grupos amino primarios y secundarios,

5 γ) monómeros de fósforo,

η) viniléteres, polieter(met)acrilatos,

τ) compuestos vinilaromáticos,

κ) nitrilos con insaturación etilénica,

λ) halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno,

10 μ) monoolefinas C_2-C_8 , hidrocarburos aromáticos que exhiben al menos dos enlaces dobles conjugados,

ν) monómeros que exhiben grupos urea,

ο) monómeros que exhiben grupos de agentes de entrecruzamiento,

y mezclas de ellos.

15 Los alquilpolialquilenglicoles de las fórmulas generales (Ia) o (Ib) son adecuados preferiblemente para la formulación de composiciones cosméticas y farmacéuticas, en especial de composiciones acuosas cosméticas y farmacéuticas.

Otro objetivo de la invención son composiciones cosméticas o farmacéuticas que contienen al menos un polialquilenglicol de acuerdo con la invención y al menos un principio activo y/o sustancia auxiliar cosméticos o farmacéuticos diferentes de él.

20 Otro objetivo de la invención es el uso de los polialquilenglicoles de acuerdo con la invención como o en agentes cosméticos, preferiblemente como o en agentes para el cuidado corporal, en agentes farmacéuticos, en agentes microbiológicos y en agentes de dispersión para pigmentos y materiales de relleno.

Otro objetivo de la invención es una composición cosmética o farmacéutica que contiene

a) al menos un alquilpolialquilenglicol de las fórmulas generales (Ia) o (Ib), como se definió anteriormente,

25 b) dado el caso al menos un principio activo cosmética o farmacéuticamente aceptable, y

c) dado el caso al menos una sustancia auxiliar cosmética o farmacéuticamente aceptable diferente de los componentes a) y b),

en los que tienen que estar presentes al menos uno de los componentes b) y c).

30 Preferiblemente, las composiciones cosméticas y farmacéuticas de acuerdo con la invención contienen el componente a) en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,5 a 30 % en peso, referida al peso total del agente.

Preferiblemente, las composiciones cosméticas y farmacéuticas de acuerdo con la invención contienen como sustancia c) auxiliar al menos un vehículo cosmética o farmacéuticamente aceptable.

Preferiblemente, el soporte c) cosmética o farmacéuticamente aceptable es elegido de entre

35 i) agua,

ii) solventes orgánicos miscibles en agua, preferiblemente alcoholes C_2-C_4 , en particular etanol,

iii) aceites, grasas, ceras,

iv) ésteres de ácidos monocarboxílicos C_6-C_{30} diferentes de iii) con alcoholes mono, di o trivalentes,

v) hidrocarburos saturados cíclicos y acíclicos,

40 vi) ácidos grasos,

- vii) alcoholes grasos,
 - viii) gases propelentes,
- y mezclas de ellos.

5 En Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, editorial Verlag Hüthig, Heidelberg, pp. 319 - 355 (1989) sobre el cual se hace referencia aquí, se describen aceites, grasas y ceras c) cosméticamente compatibles, especialmente adecuados.

10 Los aceites, grasas y ceras preferidos c) son aceites minerales y sintéticos, como por ejemplo parafina e hidrocarburos alifáticos con más de 8 átomos de carbono, aceite Purcellin, perhidroescualeno, aceite de silicona, aceites y grasas naturales (animales o vegetales), como por ejemplo aceite de girasol, aceite de coco, aceite de núcleo de palma, aceite de palma, aceite de soja, aceite de aguacate, aceite de oliva, aceite de almendra dulce, aceite de calófilo, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de jojoba, aceite de manteca de karité, aceite de Hoplostetus, lanolina y derivados de ellos (por ejemplo lanolina hidrogenada y lanolina acetilada), o ceras, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo triglicéridos de ácidos grasos C₆-C₃₀, ésteres de cera, alcoholes grasos, vaselina, así como mezclas de ellos. Son ceras adecuadas por ejemplo cera carnauba, cera candelilla, cera de abejas, cera microcristalina, cera ozoquerita y oleatos, miristatos, linoleatos y estearatos de Ca, de Mg y de Al. Tales aceites, grasas y ceras cosméticamente compatibles son usados en especial en composiciones cosméticas para la piel y dermatológicas.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser composiciones cosméticas para la piel, cosméticas para el cabello, dermatológicas, higiénicas y farmacéuticas. Debido a las propiedades descritas previamente, son adecuados de manera ventajosa polialquilenglicoles de las fórmulas generales (Ia) o (Ib), para el uso en una multiplicidad de diferentes composiciones cosméticas o farmacéuticas. Al respecto pueden usarse como principio activo, como sustancia auxiliar o como componente con un efecto múltiple. De este modo los polialquilenglicoles (Ia) o (Ib) son adecuados por ejemplo en el ámbito de la limpieza de la piel y cabello para composiciones que exhiben al menos una de las siguientes propiedades: un buen poder de limpieza; buenas propiedades reológicas, es decir las composiciones son concretamente fluidas, pero no muy móviles o viscosas, para hacer posible una aplicación óptima; la habilidad para suministrar líquido a la piel o actuar de modo engrasante.

25 Otro objetivo de la invención es el uso de polialquilenglicoles, que se usan como se definió anteriormente, como o en agentes cosméticos, en agentes farmacéuticos, en agentes microbiológicos, en agentes de dispersión para pigmentos y materiales de relleno, como comonomeros para la síntesis de copolímeros o en plastificantes para hormigón y agentes de fluidez para hormigón.

30 Los agentes de dispersión preferidos son éteres de policarboxilato.

Otro objetivo de la invención es el uso de los alquilpolialquilenglicoles olefínicos de acuerdo con la invención en plastificantes para hormigón y agentes de fluidez para hormigón.

35 Se denominan como plastificantes para hormigón y agentes de fluidez para hormigón los aditivos para hormigón que mejoran la capacidad del hormigón fresco para ser procesado, es decir modifican la consistencia de hormigón fresco, de modo que el hormigón es capaz de fluir en mezclas de otro modo estacionarias.

40 Son plastificantes para hormigón preferidos los compuestos a base de sulfonatos de condensado de naftaleno-formaldehído, sulfonatos de condensado de melamina-formaldehído, condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído, éteres de policarboxilato, copolímeros injertados de por ejemplo óxido de polietileno (PEO) y anhídrido maleico, copolímeros de ácido acrílico, ácido maleico y/o cadenas de PEG polimerizables, como vinil-PEG, o ésteres de ácido acrílico-PEG, lignosulfonato, gluconato, poliurea, cloruro de polivinilo, poliimida, resinas de silicona y resinas de combinación de silicona.

Otro objetivo de la invención es el uso de polialquilenglicoles, que son usados, como se definió previamente, como comonomeros para la síntesis de copolímeros con al menos un monómero con insaturación etilénica α,β .

45 Se prefiere el uso de polialquilenglicoles, que son usados como se definió previamente, como comonomeros para la síntesis de copolímeros, en los que los monómeros con insaturación etilénica α,β son elegidos preferiblemente de entre ácido acrílico y ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, vinil-polialquilenglicoles, isoprenil-polialquilenglicoles, alil-polialquilenglicoles y metalil-polialquilenglicoles.

50 Ejemplos

El procedimiento es aclarado en más detalle mediante los siguientes ejemplos. En las evaluaciones de RMN, "s"

significa singlete, "d" significado doblete, "t" significa triplete y "m" significa multiplete.

Apertura de anillo de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano con alcoholes

Ejemplo 1: reacción de metildietilenglicol (metoxietoxietanol) y 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano

Sustancias de entrada:

- 5 20,0 g de metildietilenglicol (167 mmol; M = 120,1 g/mol) BASF SE 1 mL de metilato de potasio, (32 % en peso en metanol, 4,2 mmol, M = 70,1 g/mol) BASF SE 21,7 g de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano (167 mmol + 5 % de exceso; M = 124,12 g/mol) Sigma Aldrich

Se añadieron 20 g de metildietilenglicol a un matraz de tres cuellos de 100 mL desgasificado, lleno con nitrógeno, en el que el matraz de tres cuellos estaba equipado con un agitador magnético, un septum y un puente de destilación. Para ello, por medio de una cánula a través del septum se añadió 1 mL de KOMe en metanol. En un periodo de 60 minutos se eliminó el metanol a 23 °C y 2 kPa por medio de una bomba de vacío de corredera rotatoria. A continuación de ello se añadieron 5,5 g de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano por medio de una cánula. Se calentó la mezcla a 100 °C. Al respecto, la mezcla se coloreó de naranja, además se formó un condensado ligero. Los restantes 16,2 g de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano fueron añadidos a la mezcla dentro de un período de 40 minutos. A continuación de ello se agitó la mezcla por 2,5 horas a una temperatura de 100 °C. El rendimiento fue vigilado por medio de cromatografía en capa delgada (gel de sílice, CHCl₃/metanol/agua 88:11:1, KMnO₄: R_f de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano = 0,74, R_f de producto = 0,6, R_f de MDG = 0,5). Se agitó la mezcla por otras 2 horas a 120 °C y se analizó nuevamente por medio de ¹H-RMN y GCMS. Se determinó el rendimiento por medio de espectrometría RMN y fue de 77 %.

20 GC-MS:

GC (Agilent 7890 A) acoplado con dos MSDS (Agilent 5975C) para EI y CI.

Condiciones de GC: 30 m DB1; 0,25 µm de diámetro interior; 0,25 mm de espesor de cobertura; el gas de soporte es helio; rata de flujo 1,2 mL/min; relación de división 70:1; rampa de temperatura: 60 °C - 2 min isotérmico; 6 °C/min a 320 °C - 20 min isotérmico; temperatura de admisión 300 °C; temperatura de transferencia de línea 280 °C, volumen de inyección 0,2 microlitros. Condiciones de MS EI: Intervalo de barrido: 25 a 785 amu; energía de ionización: 70 eV: Condiciones de MS CI: Intervalo de barrido: 60 a 820 amu, ionización química con amoníaco. Tiempo de elución t = 23 a 24 min, 2 isómeros, M+1 (CI) = 245 corresponde a la masa molar esperada del producto de adición.

¹H-RMN, (CDCl₃, 500 MHz): se detectó una mezcla 2:1 de producto y reactivos. las señales asignadas al producto son: 1,4-1,6 ppm, m, 4 H, CH₂; 1,6-1,7 ppm, m, 1 H, CH₂; 1,85 ppm, m, 1 H, CH₂; 1,95 ppm, m, 1 H, CH₂; 2,5 ppm, m, 1 H, CH-C=; 3,2 ppm, m, 1 H, CH-O-CH₂; 3,35 ppm, m, 1 H, CH-OH; 3,4 ppm, s, 3H, OCH₃; 3,5-3,6, m, 3 H, CH₂-O; 3,6 ppm, 1 H, CH₂-O; 3,65 ppm, m, 3 H, CH₂-O; 3,7 ppm, 1 H, CH₂-O; 3,8 ppm, 1 H, CH₂-O; 5,1 ppm, 2 H, C=CH₂; 6,8 ppm, 1 H, CH=CH₂.

Ejemplo 2:

35 Sustancias de entrada:

60 g metileno-polietilenglicol (obtenible como Pluriol® A 3010 E, 20 mmol; M = aproximadamente 3.000 g/mol), BASF SE 2 mL de metilato de potasio, (32 % en peso en metanol, 8,4 mmol, M = 70,1 g/mol), BASF SE 3,91 g de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano (30 mmol + 5 % de exceso; M = 124,12 g/mol), Sigma Aldrich

Se añadieron 60 g Pluriol® A 3010 E a un matraz de tres cuellos de 100 mL desgasificado, lleno con nitrógeno, en el que el matraz de tres cuellos estaba equipado con un agitador magnético, septum, un puente de destilación. Para ello se añadieron por medio de cánula 2 mL de KOMe en metanol. Dentro de un período de 40 minutos se eliminó el metanol a 60 °C y 2 kPa por medio de una bomba de vacío con corredera giratoria. A continuación de ello se calentó la mezcla a 75 °C, hasta que no se formaban más burbujas. Se calentó ahora la mezcla a 100 °C y se añadieron 2,61 g de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano por medio de una cánula dentro de un período de 25 minutos. Se agitó por otras 2,5 horas a 100 °C. El rendimiento fue vigilado por medio de cromatografía en capa delgada (gel de sílice, CHCl₃/metanol/agua 88:11:1, KMnO₄: R_f de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano = 0,75, R_f de producto = 0,6, R_f de Pluriol® A 3010 E = 0,37). Se agitó la mezcla por otras 7 horas a 120 °C. Después de ello se añadieron 1,3 g de 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano y se agitó por otras 8,5 horas a una temperatura de 125 °C. A continuación de ello, se analizó la mezcla obtenida nuevamente por medio de ¹H-RMN y GC-MS. Se determinó el rendimiento mediante espectrometría de RMN después de formación del derivado de los grupos OH primarios residuales, con tricloroacetilisocianato y fue de 91 %.

¹H-RMN, (CDCl₃, 500 MHz): se detectó una mezcla 2:1 de producto y reactivo. Las señales asignadas al producto son: 1,4-1,6 ppm, m, 4 H, CH₂; 1,6-1,7 ppm, m, 1 H, CH₂; 1,85 ppm, m, 1 H, CH₂; 1,95 ppm, m, 1 H, CH₂; 2,5 ppm, m, 1 H, CH-C=; 3,2 ppm, m, 1 H, CH-O-CH₂; 3,35 ppm, m, 1 H, CH-OH; 3,4 ppm, s, 3H, OCH₃; 3,5-3,6, m, 3 H, CH₂-O; 3,6 m, 1 H, CH₂-O; 3,65 ppm, m, 3 H, CH₂-O; 3,7 m, 1 H, CH₂-O; 3,8 m, 1 H, CH₂-O; 5,1 m, 2 H, C=CH₂; 6,8 m, 1 H, CH=CH₂.

Apertura de anillo de (+) óxido de limoneno con alcoholes

Ejemplo 3:

Sustancias de entrada:

15,0 g de metildiglicol (124,9 mmol; M = 120,1 g/mol), BASF SE

10 1 mL de metilato de potasio, (32 % en peso en metanol, 4,2 mmol, M = 70,1 g/mol), BASF SE 19,0 g de (+) óxido de limoneno (124,8 mmol; M = 152,2 g/mol), Sigma Aldrich

Se añadieron 15 g de metildiglicol a un matraz de tres cuellos de 100 mL desgasificado, lleno con nitrógeno, en el que el matraz de tres cuellos estaba equipado con un agitador magnético, un septum y un puente de destilación. Para ello se añadieron por medio de cánula 1 mL de KO-Me en metanol mediante el septum. Dentro de un período de 30 minutos se eliminó el metanol a 23 °C y 2 kPa por medio de una bomba de vacío con corredera giratoria. A continuación de ello se añadieron 19 g de (+) óxido de limoneno por medio de una cánula. Se calentó la mezcla a 80 °C y se agitó a esta temperatura por 2 horas. Al respecto, la mezcla se coloreó de amarillo. A continuación de ello se agitó la mezcla por 9,5 horas a una temperatura de 140 °C. El rendimiento fue vigilado por medio de cromatografía en capa delgada (gel de sílice, CHCl₃/metanol/agua 88:11:1, KMnO₄: R_f de óxido de limoneno = 0,77, R_f de producto = 0,64, R_f de MDG = 0,5). La mezcla obtenida era marrón oscuro y fue analizada mediante ¹H-RMN y GC-MS.

GC-MS:

GC (Agilent 7890 A) acoplado con dos MSDS (Agilent 5975C) para EI y CI.

25 Condiciones de GC: 30 m DB1; 0,25 mm de diámetro interior; 0,25 μm de espesor de cobertura; el gas de soporte es helio; rata de flujo 1,2 mL/min; relación de división 70:1; rampa de temperatura: 60 °C - 2min isotérmico; 6 °C/min a 320 °C - 20 min isotérmico; temperatura de admisión 300 °C; temperatura de transferencia de línea 280 °C, volumen de inyección 0,2 microlitros. Condiciones de MS EI: Intervalo de barrido: 25 a 785 amu; energía de ionización: 70 eV: Condiciones de MS CI: Intervalo de barrido: 60 a 820 amu, ionización química con amoníaco. Tiempo de elución t = 23 a 24 min, 3 isómeros, M+1 (CI) = 272 corresponde a la masa molar esperada del producto de adición.

35 ¹H-RMN, (CDCl₃, 500 MHz): se detectó una mezcla 1:1 de producto y reactivo. El producto deseado existe en dos estereoisómeros. Las señales asignadas al producto son: 1,2 ppm, s, 3 H, C=C-CH₃; 1,45-1,55 ppm, m, 2 H, CH₂; 1,7 ppm, s, 3 H, -(OH)CH₃; 1,7-1,8 ppm, m, 1,5 H, CH₂; 1,8-1,9 ppm, m, 1,5 H CH₂; 2,0-2,2 ppm, 2H, m, CH₂; 3,2 ppm, m, 1 H, CH-O-CH₂; 3,4 ppm, s, 3H, OCH₃; 3,5-3,7 ppm, varios m, 8 H, CH₂-O; 4,7-4,8 ppm, m, 2 H, C=CH₂.

Ejemplo 4:

Sustancias de entrada:

40 62,89 g de metilenpolietilenglicol obtenible como Pluriol® A 3010 E (21 mmol; M = aproximadamente 3.000 g/mol), BASF SE 0,5 mL de metilato de potasio, 32 % en peso en metanol (2,1 mmol, M = 70,1 g/mol), BASF SE 9,58 g de (+) óxido de limoneno (63 mmol; M = 152,2 g/mol), Sigma Aldrich

45 Se añadieron 62,89 g de Pluriol® A 3010 E a un matraz de tres cuellos de 100 mL desgasificado, lleno con nitrógeno, en el que el matraz de tres cuellos estaba equipado con un agitador magnético, un septum y un puente de destilación. Para ello se añadieron por medio de cánula mediante el septum 0,5 mL de KOMe en metanol. Dentro de un período de 120 minutos se eliminó el metanol a 80 °C y 6 kPa por medio de una bomba de vacío con corredera giratoria. A continuación de ellos se añadieron 3,19 g de (+) óxido de limoneno y se calentó la mezcla a 140 °C y se agitó durante 4 horas a ésta temperatura. El rendimiento fue vigilado por medio de cromatografía en capa delgada (gel de sílice, CHCl₃/metanol/agua 88:11:1, KMnO₄: R_f óxido de limoneno = 0,82, R_f de producto = 0,47, R_f de Pluriol®A3010 E = 0,40). La mezcla se coloreó de amarillo claro. Se añadieron a la mezcla otros 1,6 g de (+) óxido de limoneno y se agitó por otras 4 horas. Después se calentó a 160 °C y se agitó a esta temperatura por 4 horas. Después de ello se agregaron otros 1,6 g (+) de óxido de limoneno y se agitó por 11 horas a una temperatura de 160 °C. Se obtuvo una mezcla marrón oscuro. A continuación de ello, se analizó la mezcla

obtenida nuevamente por medio de $^1\text{H-RMN}$ y GC-MS. Se determinó el rendimiento mediante espectrometría de RMN después de la formación de derivado de los grupos OH primarios residuales, con tricloroacetilisocianato. La relación de los grupos OH primarios a secundarios fue de 1:3,4, lo cual corresponde a un rendimiento de 71 %.

5 $^1\text{H-RMN}$, (CDCl_3 , 500 MHz): se detectó una mezcla de producto y reactivo. El producto deseado existe en dos estereoisómeros. Las señales asignadas a los productos son: 1,2 ppm, s, 3 H, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$; 1,45-1,55 ppm, m, 2 H, CH_2 ; 1,7 ppm, s, 3 H, $-\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$; 1,7-1,8 ppm, m, 1,5 H, CH_2 ; 1,8-1,9 ppm, m, 1,5 H CH_2 ; 2,0-2,2 ppm, 2H, m, CH_2 ; 3,2 ppm, m, 1 H, $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$; 3,4 ppm, s, 3H, OCH_3 ; 3,5-3,7 ppm, varios m, 282 H, CH_2-O ; 4,7-4,8 ppm, m, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$.

Ejemplo 5:

10 Al producto obtenido en el Ejemplo 4 se añadió 0,14 g de ácido acético glacial (2,3 mmol). El valor de pH de una solución al 10% en agua, fue de aproximadamente 7.

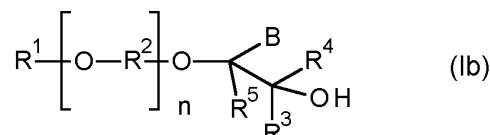
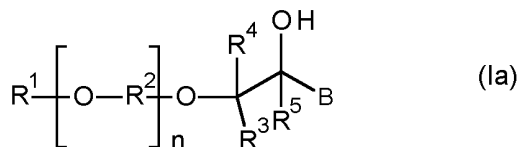
Ejemplo 6:

Al producto obtenido en el Ejemplo 2 se añadió 0,8 g de ácido metanosulfónico anhidro (BASF SE). El valor de pH de una solución al 10% en agua fue de aproximadamente 7.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polialquilenglicoles de las fórmulas generales (Ia) o (Ib) o mezclas de ellos:



5

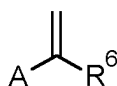
en las que

R_1 representa alquilo C_1-C_6 ,

cada R_2 representa independientemente uno de otro alcano 1,2 diilo con 2 a 4 átomos de carbono;

B representa hidrógeno o el grupo

10



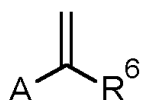
en el que A está unido al resto de la molécula;

R_4 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, alquenido C_2-C_{10} ;

R_3 y R_5 representan independientemente uno de otro alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, alquenido C_2-C_{10} ,

15

en los que R_3 y R_5 también conjuntamente con los átomos de C a los cuales están unidos pueden formar un carbociclo saturado o insaturado de 4 a 8 miembros, el cual está sustituido con



en el que A está unido al resto de la molécula y en donde el carbociclo puede portar dado el caso otros sustituyentes elegidos de entre grupos alquilo C_1-C_{10} y alquenido C_2-C_{10} ;

20

teniendo como condición que cuando B es hidrógeno, R_3 y R_5 forman conjuntamente con los átomos de C a los cuales están unidos, el carbociclo saturado o insaturado con 4 a 8 miembros;

A representa un enlace sencillo o alquenido C_1-C_{10} ;

R_6 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, alquenido C_2-C_{10} ;

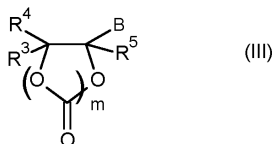
n representa 1 a 100;

que comprende las siguientes etapas:

25

a) Preparación de un compuesto $R_1-[O-R_2]_nOH$ (II), y

b) reacción de $R_1-[O-R_2]_nOH$ (II) de la etapa a) en presencia de un catalizador con un epóxido o un equivalente de epóxido de la fórmula (III)



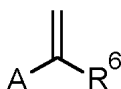
para obtener compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o mezclas de ellos,

en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y B en las fórmulas (II) y (III) exhiben los significados mencionados anteriormente y m es 0 o 1.

5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa b) se usa un catalizador básico y adicionalmente en una etapa c) se ajusta el valor de pH de la mezcla de reacción obtenida en la etapa b), mediante la adición de al menos un ácido.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que B representa hidrógeno, R_4 representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, alqueno C_2 - C_6 ,

10 R_3 y R_5 junto con los átomos de C a los cuales están unidos, forman un carbociclo saturado o insaturado con 5 a 7 miembros, el cual está sustituido con



en donde el carbociclo dado el caso está sustituido con alquilo C_1 - C_4 , en el que A y R_6 son como se definió en la reivindicación 1.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que B representa el grupo



en el que A está unido al resto de la molécula, A y R_6 son como está definido en la reivindicación 1 y R_4 representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado o alqueno C_2 - C_6 y R_3 y R_5 representan independientemente uno de otro alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, alqueno C_2 - C_6 .

20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que R_1 es un alquilo C_1 - C_2 , y n es igual a 1 a 100.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que R_6 representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que A representa un enlace sencillo o alqueno C_1 - C_3 .

25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 7, en el que el epóxido o el equivalente de epóxido de la fórmula (III) en la etapa b)

se elige para m = 0 de entre óxido de limoneno y 1,2-epoxi-4-vinil-ciclohexano.

30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador en la etapa b) se elige de entre metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos, fosfanos, cianuros de metal doble, ácidos Lewis o aminas terciarias.

10. Polialquilenglicoles de las fórmulas generales (Ia) o (Ib) o mezclas de ellos, obtenidos mediante el procedimiento, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9.

35 11. Polialquilenglicoles de las fórmulas generales (Ia) o (Ib) o mezclas de ellos, **caracterizados porque** exhiben una relación de isótopos C^{14} a C^{12} en el intervalo de $0,5 \cdot 10^{-12}$ a $5 \cdot 10^{-12}$.

12. Polialquilenglicoles de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 11, **caracterizados porque** para su preparación en la etapa b) se usa al menos un epóxido o un equivalente de epóxido de la fórmula (III), el cual es sintetizado a partir de por lo menos una materia prima renovable.

13. Polímero que contiene en forma de copolímero:

40 a) al menos un polialquilenglicol como se define en las reivindicaciones 10 a 12 y

b) al menos un monómero diferente de a).

- 5 14. Uso de polialquilenglicoles de acuerdo con las reivindicaciones 10 a 12, como comonomero para la síntesis de copolímeros con al menos un monómero con insaturación etilénica α,β , elegido preferiblemente de entre ácido acrílico y ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, vinil-polialquilenglicoles, isoprenil-polialquilenglicoles, alil-polialquilenglicoles y metalil-polialquilenglicoles.
15. Uso de polialquilenglicoles de acuerdo con las reivindicaciones 10 a 12 en plastificantes para hormigón.