

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 428**

21 Número de solicitud: 201830462

51 Int. Cl.:

C08G 65/34 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

11.05.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.11.2019

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO / EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (50.0%)**

Barrio Sarriena, s/n

48940 LEIOA (Bizkaia) ES y

**BASQUE CENTER FOR MACROMOLECULAR
DESIGN AND ENGINEERING, POLYMAT
FUNDAZIOA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MECERREYES MOLERO, David;
BASTERRETXEA GOROSTIZA, Andere;
GABIRONDO AMENABAR, Elena y
SARDON MUGURUZA, Haritz**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE POLIÉTERES**

57 Resumen:

Procedimiento para la síntesis de poliéteres.

La presente invención se refiere al uso de una sal iónica prótica formada por la combinación de un ácido de Bronsted y una base de Bronsted en la preparación de un poliéter. Asimismo, la presente invención se refiere a poliéteres y a un proceso de síntesis de poliéteres usando como catalizador una sal iónica prótica a partir de la polimerización directa de dioles.

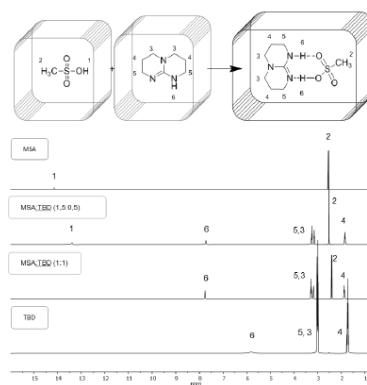


Figura 1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE POLIÉTERES

Campo de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo de la síntesis de poliéteres mediante la polimerización directa entre dioles. En particular, la presente invención se refiere a poliéteres y a un proceso de síntesis de poliéteres (en condiciones suaves) usando como catalizador una sal iónica prótica.

Antecedentes de la invención

Los poliéteres son materiales de interés comercial debido a su estabilidad térmica y química, ligada a la posibilidad de funcionalización múltiple. Dependiendo de la microestructura del polímero, estos materiales van desde líquidos y amorfos hasta materiales cristalinos. Por lo tanto, la gama de aplicaciones para poliéteres es amplia y pueden emplearse como surfactantes solubles en agua o como vehículos de administración de fármacos, pero además también pueden usarse en aplicaciones de alta ingeniería tales como electrólitos de polímero sólido en aplicaciones de almacenamiento de energía (baterías).

Entre los posibles poliéteres alifáticos, los más empleados son los poliepóxidos, polioxetanos y los politetrahidrofuranos, principalmente porque pueden prepararse por medio de la polimerización de apertura de anillo de los éteres cíclicos correspondientes, tales como oxiranos, oxetanos y tetrahidrofurano. Sin embargo, este método no permite obtener poliéteres de mayor tamaño (que contengan 6 o más unidades de metileno) porque los éteres cíclicos, empleados como precursores, son muy estables. En estos casos, la producción de poliéteres con un mayor número de metilenos podría lograrse utilizando la síntesis de Williamson. En la síntesis de Williamson, el enlace éter se genera mediante un mecanismo S_N2 , por el cual se forma un éter a partir de un haloalcano primario y un alcóxido (o un alcohol en un medio básico). Aunque este método es altamente eficiente, la polimerización genera productos secundarios, como la colina, lo que limita su implantación industrial.

Otra forma de producir poliéteres consiste en la condensación catalizada por ácido entre dos alcoholes. En la década de 1950, *Rhoad* y *Flory* fueron los pioneros en llevar a cabo la autocondensación de 1,10-decanodiol en presencia de ácidos sulfámicos o sulfúricos a temperatura elevada (300 °C) (*M. J. Rhoad and P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2216–2219*). Casi veinte años después, *Kobayashi et al.* usaron el mismo método para

sintetizar polioxialquilenos lineales en presencia de H_2SO_4 y $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ (S. Kobayashi, H. Tadokoro and Y. Chatani, *Makromol. Chem.*, 1968, 112, 225–241). Como esta reacción es reversible, se debe tener cuidado cuando se usan éteres en condiciones ácidas fuertes. Además, algunos ácidos son altamente volátiles y pueden descomponerse durante la polimerización.

Recientemente, *Fradet et al.* pudieron minimizar estos inconvenientes usando líquidos iónicos de ácidos Brønsted como medio de reacción y catalizador (Zhang, S. Féret, A. Lefebvre, H. Tessier, M. Fradet, A., *Chem. Commun.* 2011, 47, 11092-11094). Un líquido iónico ácido combina la actividad catalítica del ácido de Brønsted con la alta estabilidad térmica y la baja presión de vapor de los líquidos iónicos.

Sin embargo, ninguno de los trabajos citados arriba permite la síntesis de forma eficaz y sencilla de poliéteres lineales que comprendan monómeros con menos de 7 unidades de metileno. El trabajo de *Fradet et al.*, por ejemplo, describe que si se parte de 1,6-dihexanol se obtiene como producto mayoritario el éter cíclico oxepano.

Las sales iónicas están formadas por cationes orgánicos voluminosos y aniones orgánicos o inorgánicos. Las sales iónicas presentan una combinación única de propiedades, como son su nula inflamabilidad, amplia ventana electroquímica, elevada estabilidad térmica, amplio rango de *liquidus*, y, una de las más relevantes, presión de vapor prácticamente inexistente. Adicionalmente, las sales iónicas pueden ser sales iónicas próticas. Estas sales, están formadas por la combinación de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted (V.H. Álvarez, S. Mattedi, M. Martín-Pastor, M. Aznar, M. Iglesias, *Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with oleate anions. Fluid Phse Equilibria*, 299 (2010) 42-50). Cuando las sales iónicas son líquidas a temperatura ambiente, se denominan líquidos iónicos.

La presente solicitud describe por primera vez los resultados sorprendentes derivados del empleo de sales iónicas próticas formadas a partir de un ácido de Brønsted y de una base de Brønsted como catalizadores en la síntesis de poliéteres a partir de alcoholes. De los pocos trabajos descritos en los cuales se emplea este tipo de catalizadores, éstos solamente se refieren a la síntesis de poliésteres -de estructura y reactividad muy distinta de la de los poliéteres- tras apertura de anillos de lactona (Coady, D. J. Fukushima, K. Horn, H. W. Rice, J. E. Hedrick, J. L. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 3105–3107; Coulembier, O. Josse, T. Guillermin, B. Gerbaux, P. Dubois, *Ph. Chem. Commun.*, 2012, 48, 11695-11697; García-Argüelles, S. García, C. Serrano, M. C. Gutiérrez, M. C. Ferrer, M. L. Del Mone, D. Green *Chem.*, 2015, 17, 3632-3643).

Breve descripción de la invención

Los inventores han descubierto que pueden emplearse sales iónicas prácticas como catalizadores en la polimerización directa de dioles para obtener poliéteres de forma muy versátil. Los inventores han descubierto la sorprendente capacidad que tienen las sales iónicas prácticas como catalizadores en reacciones de formación de poliéteres a partir de prácticamente cualquier sustancia que comprenda al menos dos grupos hidroxilo.

Por tanto, en un primer aspecto la invención se dirige al uso de una sal iónica práctica formada por la combinación de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted en la preparación de un poliéter.

Un segundo aspecto de la invención corresponde a un procedimiento para la preparación de un poliéter que comprende:

- (a) mezclar al menos un alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo, opcionalmente sustituido y opcionalmente polimérico, con una sal iónica práctica formada por la combinación de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted;
- (b) calentar la mezcla obtenida en la etapa (a), a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C.

El procedimiento de la invención permite obtener un poliéter empleando una sal iónica práctica como catalizador. El poliéter que se obtiene puede ser un homopolímero o un copolímero, dependiendo de si el alcohol (polimérico o no) de partida se hace reaccionar entre sí, o con al menos otro tipo distinto de alcohol (polimérico o no), respectivamente.

En un tercer aspecto, la invención se dirige a un poliéter obtenible mediante el procedimiento de la invención, preferiblemente un copoliéter, es decir, un poliéter que comprende al menos dos tipos de unidades monoméricas diferentes.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un poliéter de fórmula (III) tal y como se define en este documento.

En un último aspecto, la invención se dirige al uso de un poliéter según la presente invención para la preparación de adhesivos, recubrimientos de poliuretano, pinturas, espumas de poliuretano, surfactantes hidrosolubles, vehículos farmacéuticamente aceptables o electrolitos sólidos poliméricos.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. ^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$) del ácido metilsulfónico (MSA), de la base 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) y de la sal iónica MSA:TBD (1:1) y (1,5:0,5).

Figura 2. ^1H -RMN (CDCl_3) de la reacción de polimerización de 1,6-hexanodiol (3,65 ppm) a poli(1,6-hexanodiol) (3,40 ppm) a tiempo 0 (T_0), 24 horas, 48 horas y 72 horas.

Figura 3. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,6-hexanodiol).

Figura 4. Espectro calorimetría DSC del poli(1,6-hexanodiol).

Figura 5. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,7-heptanodiol).

Figura 6. Espectro calorimetría DSC del poli(1,7-heptanodiol).

Figura 7. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,8-octanodiol).

Figura 8. Espectro calorimetría DSC del poli(1,8-octanodiol).

Figura 9. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,9-nonanodiol).

Figura 10. Espectro calorimetría DSC del poli(1,9-nonanodiol).

Figura 11. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,10-decanodiol).

Figura 12. Espectro calorimetría DSC del poli(1,10-decanodiol).

Figura 13. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,11-undecanodiol).

Figura 14. Espectro calorimetría DSC del poli(1,11-undecanodiol).

Figura 15. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,12-dodecanodiol).

Figura 16. Espectro calorimetría DSC del poli(1,12-dodecanodiol).

Figura 17. ^1H -RMN (CDCl_3) del copolímero obtenido a partir de 1,12-dodecanodiol y 1,6-hexanodiol.

Figura 18. Espectro calorimetría DSC del copolímero obtenido a partir de 1,12-dodecanodiol y 1,6-hexanodiol.

Figura 19. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,6-hexanodiol) obtenido empleando MSA:DMAP 1,5:0,5.

Figura 20. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,6-hexanodiol) obtenido empleando PTSA:DMAP 1,5:0,5.

Figura 21. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,6-hexanodiol) obtenido empleando MSA:DMAP 1:1.

Figura 22. ^1H -RMN (CDCl_3) del poli(1,6-hexanodiol) obtenido empleando MSA:TBD 1,5:0,5.

Figura 23. ^1H -RMN (CDCl_3) del copolímero obtenido a partir de glicerol y 1,6-hexanodiol.

Figura 24. ^1H -RMN (CDCl_3) del copolímero obtenido a partir de 1,4-bencenodimetanol y 1,6-hexanodiol.

5 Descripción detallada de la invención

El término “alquilo” se refiere a un derivado de alcano lineal o ramificado que no contiene ninguna insaturación y que está unido al resto de la molécula a través de un enlace sencillo. Un “alquenilo” o “alquinilo” son similares al alquilo definido pero en donde al menos un enlace es doble o triple, respectivamente.

10 En una realización particular, el “cicloalquilo” es un cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$. En este contexto, “cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ ” representa 1 o 2 anillos no aromáticos compuestos por 3 a 12 átomos de carbono que pueden estar parcialmente insaturados. En otra realización particular, el “cicloalquilo” es un cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$. Según una realización particular, el cicloalquilo es un radical de ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano,
15 decahidronaftaleno, octahidroindeno u octahidropentaleno. Como ejemplo de un alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo derivado de un cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ o cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ se podría identificar, por ejemplo y de forma no limitativa, el 1,4-ciclohexanodiol, el decahidronaftaleno-1,4-diol o el 1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidronaftaleno-2,6-diol.

En una realización particular, el “arilo” es un arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$. En este contexto, “arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ” se
20 refiere a un radical que comprende 1 o 2 anillos aromáticos condensados entre sí, que comprende de 6 a 12 átomos de carbono, incluso más particularmente 6 átomos de carbono. Según una realización particular, arilo es un radical fenilo, naftilo, indenilo, fenantrilo o antracilo, preferiblemente radical fenilo o naftilo. Como ejemplo de un alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo derivado de un arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ podría
25 identificarse, por ejemplo y de forma no limitativa, la hidroquinona o benceno-1,4-diol, el 4,4'-bifenol, o el naftaleno-1,5-diol.

En una realización particular, el “heterociclilo” es un heterociclilo de 5 a 12 miembros. En este contexto, “heterociclilo de 5 a 12 miembros” se refiere a un sistema monocíclico o bicíclico que puede estar completa o parcialmente saturado o ser aromático (“heteroarilo”) que contiene desde 5 hasta 12 miembros de anillo en los cuales, específicamente uno, dos,
30 tres o cuatro son heteroátomos seleccionados independientemente de N, O y S, y siendo los restantes átomos del anillo carbono. Según una realización particular, heterociclilo es un radical derivado de pirrolidina, decahidroquinolina, quinolina, tiofeno o furano. Como ejemplo de un alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo derivado de un heterociclilo de

5 a 12 miembros se podría identificar, por ejemplo y de forma no limitativa, la decahidroquinolina-3,7-diol.

A lo largo de esta memoria, y también en las reivindicaciones, salvo cuando indicado en el contrario, cada grupo mencionado como “opcionalmente sustituido” ha de entenderse como

- 5 grupo que está, o no está, sustituido en una o más posiciones disponibles con uno o más grupos adecuados tales como OR', SR', SOR', SO₂R', OSO₂R', SO₃R', NO₂, N(R')₂, N(R')COR', N(R')SO₂R', CN, Cl, Br, COR', CO₂R', CO₂M⁺, OCOR', OCO₂R', OCONHR', OCON(R')₂, CONHR', CON(R')₂, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, arilo C₆-C₁₄ y heterociclilo de 5 a 12 miembros, en el que
- 10 cada uno de los grupos R' está seleccionado independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, arilo C₆-C₁₄, y heterociclilo de 5 a 12 miembros.

Preferiblemente, cada grupo funcional descrito en el párrafo anterior se selecciona de forma independiente de un grupo funcional que no está adyacente a un grupo hidroxilo.

- 15 El término “opcionalmente intercalado con uno o más **Z**” significa que el alquilo tiene al menos un grupo **Z** situado entre dos átomos de carbono de la cadena principal. En este sentido, un alquilo C₄ intercalado con un grupo **Z** comprende los alquilos C-Z-C-C-C, C-C-Z-C-C y C-C-C-Z-C-.

- 20 La presente invención se centra en el descubrimiento sorprendente de que una sal iónica prótica es capaz de catalizar una reacción de polieterificación a través de la simple condensación entre dos moléculas con al menos dos grupos alcohol, por ejemplo, entre dos dioles (iguales o diferentes) o entre un éter con dos grupos hidroxilo y un diol. Por lo tanto, la invención permite la obtención de homopolíéters o copolíéters.

- 25 Como se ha descrito arriba, la presente invención requiere el empleo de una sal iónica prótica, que cataliza una reacción de polimerización que da lugar a un poliéter con elevado rendimiento, pureza y de forma muy versátil ya que permite emplear distintos tipos de alcoholes precursores. Entre las muchas ventajas está por ejemplo la posibilidad de obtener un poliéter mediante la polimerización directa de alcoholes de 6 carbonos o menos, que
- 30 hasta el momento no era posible.

Así, un primer aspecto de la presente invención se centra en el uso de una sal iónica prótica formado por la combinación de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted en la preparación de un poliéter.

En una realización particular, el poliéter es un poliéter de fórmula (I) tal como se describe en este documento.

En una realización de la invención, la preparación del poliéter se realiza mediante polimerización de uno o más alcoholes que comprenden dos o más grupos hidroxilo.

5 Procedimiento

El nuevo método de síntesis de poliéteres, a partir de la reacción directa entre dioles, sean alcoholes simples o poliméricos y aquí descrito por primera vez, permite la obtención de materiales poliméricos de poliéter sin la necesidad de otros reactivos y esto se consigue haciendo reaccionar el alcohol de partida (polimérico o no) en presencia de una sal iónica
10 prótica como catalizador.

De este modo, un aspecto de la presente invención se dirige a un procedimiento para la preparación de poliéteres, caracterizado porque comprende las etapas de:

- (a) mezclar al menos un alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo, opcionalmente sustituido y opcionalmente polimérico, con una sal iónica prótica
15 formada por la combinación de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted;
- (b) calentar la mezcla obtenida en la etapa (a), a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C.

Por “al menos un”, se entiende “uno omás”. Por “al menos dos”, se entiende “dos o más”. La
20 invención se centra en el descubrimiento de que una sal iónica prótica es capaz de catalizar una reacción de polieterificación a través de la simple condensación entre dos moléculas con al menos dos grupos alcohol, por ejemplo, entre dos dioles o entre un éter con dos grupos hidroxilo y un diol. Por lo tanto, el procedimiento no requiere ningún elemento adicional como pudiera ser un catalizador metálico o la activación previa de los reactivos.

25 Así, en una realización preferida, el procedimiento de la invención no comprende un catalizador metálico, preferiblemente no comprende ningún compuesto con elementos metálicos.

Al ser una sal iónica, el catalizador de la presente invención no es volátil y por consiguiente facilita la recuperación tanto del poliéter como del propio catalizador. Estas ventajas técnicas
30 resultan en una invención con gran interés comercial por permitir reducir costes al simplificar el procedimiento y al permitir reducir el gasto en materia prima.

En una realización particular, el al menos un alcohol empleado en el paso (a) del

procedimiento de la invención se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en alcoholes alifáticos, alcoholes cicloalifáticos, alcoholes aromáticos y alcoholes heterocíclicos.

Preferiblemente, el alcohol empleado en el paso (a) del procedimiento de la invención es un alcohol que no comprende grupos reactivos que puedan interferir con la reacción de condensación, naturalmente con excepción de los al menos dos grupos hidroxilo necesarios para la reacción. Por lo tanto, en una realización preferida, cada grupo mencionado como “opcionalmente sustituido” ha de entenderse como grupo que está, o no está, sustituido en una o más posiciones disponibles con uno o más grupos adecuados tales como OR', SR', SOR', SO₂R', OSO₂R', SO₃R', NO₂, N(R')₂, N(R')COR', N(R')SO₂R', CN, Cl, Br, COR', CO₂R', CO₂⁻M⁺, OCOR', OCO₂R', OCONHR', OCON(R')₂, CONHR', CON(R')₂, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, arilo C₆-C₁₄ y heterociclilo de 5 a 12 miembros, en el que cada uno de los grupos R' está seleccionado independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, arilo C₆-C₁₄, y heterociclilo de 5 a 12 miembros. En otra realización preferida, cada grupo mencionado como “opcionalmente sustituido” ha de entenderse como grupo que está, o no está, sustituido con hidroxilo, cetona, amida, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado y/o arilo C₆-C₁₄.

En la presente invención, cada grupo funcional descrito en esta memoria como grupo sustituyente se selecciona preferiblemente de forma independiente de un grupo funcional que no está adyacente a un grupo hidroxilo.

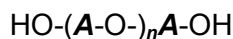
Preferiblemente, la etapa (b) comprende calentar la mezcla obtenida en la etapa (a), a una temperatura comprendida entre 100°C y 300°C, preferiblemente entre 100°C y 220°C, durante al menos 12 horas.

El tiempo de calentamiento durante la etapa (b) depende del grado de polimerización deseado y puede determinarse experimentalmente por el experto en la material en función del polímero final deseado.

En una realización particular, la etapa (b) comprende calentar la mezcla obtenida en la etapa (a), a una temperatura comprendida entre 100°C y 300°C durante 12 a 500 horas, preferiblemente durante 12 a 250 horas, más preferiblemente entre 12 y 150 horas.

En una realización de la invención, el al menos un alcohol que comprende dos o más grupos hidroxilo se selecciona de entre alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, alcoholes aromáticos y alcoholes heterocíclicos.

En una realización particular, el poliéter obtenido mediante el procedimiento de la invención es un poliéter de fórmula (I)



(I)

5 donde

n es un número entero comprendido entre 1 y 500;

cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de:

cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,

arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,

10 heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**, y

alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R** y opcionalmente intercalado con uno o más grupos **Z**;

cada ocurrencia de **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en

OH, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionamnte

15 intercalado con uno o más **Z**, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado opcionalmente

sustituido, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$

opcionalmente sustituido y heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido;

cada ocurrencia de **Z** se selecciona de forma independiente de O, S, NH, N(alquilo $\text{C}_1\text{-}$

C_6), cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$

20 opcionalmente sustituido con uno o más **R** o heterociclilo de 5 a 12 miembros

opcionalmente sustituido con uno o más **R**.

En una realización particular, el número de unidades de repetición, o monómeros en la

formula (I), n es un número entero comprendido entre 1 y 500 tal que el polímero, o

copolímero, producido por el procedimiento de la invención tiene un peso molecular

25 promedio comprendido entre 500 y 100.000 g/mol, preferiblemente entre 1.000 y 50.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión molecular.

El número de unidades de repetición n , así como el peso de cada monomero, afectará el

peso promedio del poliéter producido en el procedimiento de la invención. Cuanto más

pesado sea un monómero, para un mismo valor de n , más elevado será el peso molecular

30 promedio del polímero obtenido.

En una realización particular, n es un número entero comprendido entre 5 y 500, preferiblemente entre 5 y 300, más preferiblemente entre 5 y 200, incluso más preferiblemente entre 6 y 100.

En una realización particular, cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de:

cicloalquilo C_3-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
 arilo C_6-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
 heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**, y
 alquilo C_2-C_{34} opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R** y opcionalmente
 intercalado con uno o más grupos **Z**.

En una realización particular, cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de:

cicloalquilo C_3-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
 arilo C_6-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
 heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
 alquilo C_3-C_{34} opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**; y
 alquilo C_2-C_{34} intercalado con uno o más grupos **Z** y opcionalmente sustituido con
 uno o más grupos **R**.

En una realización particular, cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de
 alquilo C_1-C_{34} opcionalmente sustituido con uno o más **R** y opcionalmente intercalado con
 uno o más **Z**, de cicloalquilo C_3-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más **R** y arilo C_6-C_{12}
 opcionalmente sustituido con uno o más **R**. En otra realización particular, cada ocurrencia
 de **A** se selecciona de forma independiente de alquilo C_1-C_{34} opcionalmente sustituido con
 uno o más **R** y opcionalmente intercalado con uno o más **Z** y cicloalquilo C_3-C_{12}
 opcionalmente sustituido con uno o más **R**.

En una realización preferida, cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de
 alquilo C_1-C_{34} , preferiblemente alquilo C_1-C_{20} , opcionalmente sustituido con uno o más **R** y
 opcionalmente intercalado con uno o más **Z**. Preferiblemente, cada ocurrencia de **A** se
 selecciona de forma independiente de alquilo C_3-C_{34} opcionalmente sustituido con uno o
 más grupos **R** y alquilo C_2-C_{34} intercalado con uno o más grupos **Z** y opcionalmente
 sustituido con uno o más grupos **R**.

En otra realización particular, cada ocurrencia de **R** se selecciona del grupo que consiste en
 OH y alquilo C_1-C_{12} lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionalmente intercalado
 con uno o más **Z**. En otra realización particular, e cada ocurrencia de **R** se selecciona de

forma independiente del grupo que consiste en OH y alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido. Preferiblemente, el alquilo C₁-C₁₂ no está sustituido. En otra realización particular, el alquilo es alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado. En otra realización particular, cada ocurrencia de **R** es OH.

- 5 En una realización particular, cada ocurrencia de **Z** se selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R** o arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R**. En una realización preferida, **Z** se selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C₃-C₁₂ o arilo C₆-C₁₂.

- 10 En una realización preferida, cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de alquilo C₁-C₃₄, preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente de OH y alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**; y opcionalmente intercalado con uno o más grupos seleccionados independientemente de oxígeno, cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R** y arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R**.

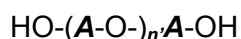
- 15 En otra realización preferida, cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de alquilo C₂-C₃₄, preferiblemente alquilo C₂-C₂₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente de OH y alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido; y opcionalmente intercalado con uno o más grupos seleccionados independientemente de oxígeno, cicloalquilo C₃-C₁₂ y arilo C₆-C₁₂.

En una realización particular, la etapa (a) del procedimiento de la invención comprende mezclar un alcohol o, dicho de otra manera, todas la ocurrencias de **A** en el poliéter de fórmula (I) son iguales y, por tanto, el poliéter obtenido es un homopolímero.

- 25 En otra realización, la etapa (a) del procedimiento de la invención comprende mezclar dos o más alcoholes, preferiblemente 2, 3, 4, 5 o 6 alcoholes, más preferiblemente 2 o 3 alcoholes, incluso más preferiblemente 2 alcoholes. Dicho de otra manera, hay 2 o más ocurrencias de **A**, preferiblemente 2, 3, 4, 5 o 6, más preferiblemente 2 o 3, incluso más preferiblemente 2 ocurrencias de **A**. En este caso, el poliéter obtenido es un copolímero.

- 30 En una realización particular, la etapa (a) del procedimiento de la invención comprende mezclar uno, dos, tres o cuatro alcoholes, preferiblemente uno o dos.

Preferiblemente, el al menos un alcohol de partida es un diol o un triol, más preferiblemente un diol. En una realización particular, el al menos un alcohol presenta la formula general (II),



(II)

donde

n' es un número entero comprendido entre 0 y 20;

cada ocurrencia de **A** es tal y como se ha definido anteriormente en relación al procedimiento de la invención.

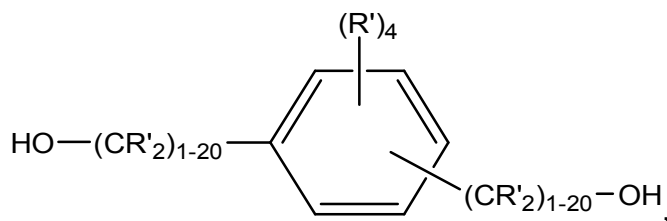
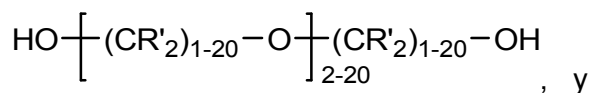
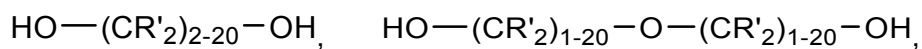
En una realización preferida de la invención, n' es 0 y por tanto el alcohol de partida es un alcohol monomérico.

En otra realización, n' es un número entero comprendido entre 1 y 20 y, por tanto, el alcohol de partida es un poliéter alcohol.

Preferiblemente, n' es un número entero comprendido entre 0 y 12, más preferiblemente entre 0 y 6.

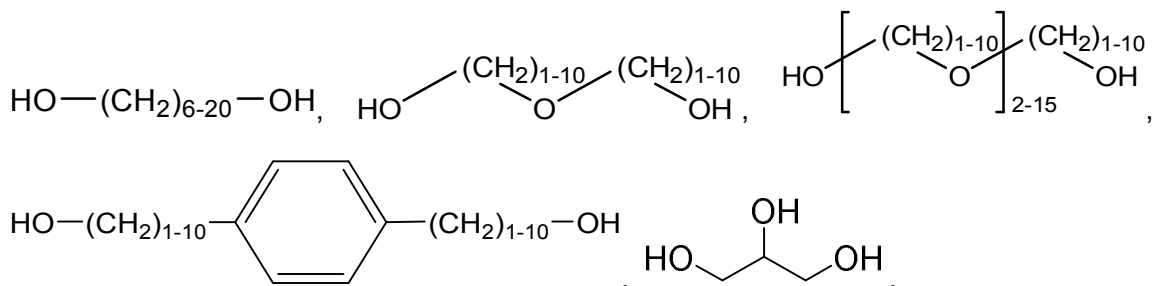
Realizaciones particulares y preferidas de **A** en la fórmula (II) son tal y como se han definido anteriormente en relación a la fórmula (I).

En una realización particular, el al menos un alcohol de partida se selecciona de:



donde cada R' se selecciona independientemente de H, halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, heterociclilo de 5 a 12 miembros, OH, O(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$), y O(arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$).

Ejemplos representativos del al menos un alcohol según la presente invención incluyen, entre muchos otros, los siguientes compuestos:



En una realización particular, el procedimiento de la invención se caracteriza por que la etapa (b), comprende los pasos:

b1) calentar la mezcla obtenida en la etapa (a) a una temperatura comprendida entre 100 °C y 150 °C durante al menos 12 horas; y

5 b2) calentar la mezcla obtenida en la etapa (b1) a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C durante al menos 12 horas.

En una realización particular, la etapa b1) se lleva a cabo durante 12-48 horas, preferiblemente, entre 12 y 36 horas.

En una realización, la etapa b2) se lleva a cabo durante 12-450 horas, preferiblemente, entre 10 12 y 250 horas, más preferiblemente entre 12 y 150 horas.

La presente invención permite la obtención de un poliéter. Sin embargo, y de forma complementaria, el producto obtenido puede obtenerse en forma aislada.

Así, en una realización preferida, el procedimiento de la invención se caracteriza por que comprende la etapa adicional (c), realizada tras la etapa (b), que comprende enfriar la 15 reacción, preferiblemente a una temperatura entre 0 y -80°C, por ejemplo mediante un baño de hielo seco, CO₂ sólido en acetona, o incluso nitrógeno líquido para acelerar el proceso. En una realización particular, en la etapa adicional (c), la reacción se enfría a una temperatura inferior a -20 °C, preferiblemente a temperatura inferior a -50 °C.

En otra realización preferida, el procedimiento de la invención se caracteriza por que 20 comprende la etapa adicional (d), realizada tras cualquiera de las etapas (b) o (c), de disolver el producto en un disolvente apolar, añadir un disolvente polar para precipitar y filtrar el poliéter.

En otra realización particular de la etapa (d), el disolvente apolar se selecciona del grupo que consiste en disolventes halogenados como el cloroformo o el diclorometano, en alcanos 25 como el hexano o heptano, en ésteres como el acetato de etilo, en éteres como el éter etílico o el tetrahidrofurano y en aromáticos como el tolueno.

En otra realización particular de la etapa (d), el disolvente polar se selecciona del grupo que consiste en disolventes próticos como el agua o alcoholes como el isopropanol, etanol o el metanol, en acetona y en nitrilos como el acetonitrilo.

30 En una realización particular, la reacción se lleva a cabo bajo atmósfera inerte.

En otra realización particular, la reacción se lleva a cabo sin un catalizador metálico.

En aun otra realización particular, la reacción se lleva a cabo a presión reducida,

preferiblemente de 760 mmHg a 0,1 mmHg, más preferiblemente de 760 mmHg a 10 mmHg.

En una realización particular, el procedimiento de la invención es un procedimiento para la preparación de copolímeros.

Sal iónica

- 5 La presente invención radica en el descubrimiento de que una sal iónica prótica formada a partir de un ácido y una base de Brønsted, es decir, una sal iónica que comprende un catión que es el ácido conjugado de una base y un anión que es la base conjugada de un ácido, cataliza una reacción de polimerización para obtener poliéteres a partir de alcoholes, idénticos y/o distintos, lo que permite obtener poliéteres con rendimientos y purezas
10 superiores al 90 % de forma sencilla y sin la necesidad de emplear reactivos adicionales.

La sal iónica prótica a emplear en la invención, es una sal iónica prótica formada a partir de al menos un ácido de Brønsted y de al menos una base de Brønsted. En este contexto, la sal iónica se obtiene al poner en contacto un ácido de Brønsted con una base de Brønsted, de tal modo que tras transferencia protónica de al menos parte del ácido hacia la base, se
15 forma una sal que puede ser líquida a temperaturas inferiores a 100 °C.

Ejemplos no limitativos de bases de Brønsted que pueden emplearse en la invención son guanidinas como la 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-eno (TBO), amidinas como la 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, aminas cuaternarias como el tetrahexil-
20 tetrapentil-, tetrabutyl- y tetrametilamonio, el dimetildiisopropilamonio y/o el ciclohexilmetilamonio, aminas terciarias como la trietilamina (TEA), la trifenilamina (TPA) imidazoles, piridinas como la 4-dimetilaminopiridina (DMAP), pirrolidinas, piperidinas, triazoles, morfolinas, fosfinas o fosfacenos

Así, en una realización preferida del procedimiento, la base de Brønsted que puede
25 emplearse en la invención se selecciona del grupo que consiste en guanidinas, amidinas, trietilamina, aminas cuaternarias, imidazoles, piridinas, pirrolidinas, piperidinas, triazoles, morfolinas, fosfinas, fosfacenos, preferiblemente del grupo que consiste en 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, trietilamina, DMAP y mezclas de las anteriores. En una realización particular, la base de Brønsted que forma la
30 sal iónica prótica es la 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), DMAP y/o la trietilamina (TEA).

Ejemplos no limitativos de ácidos de Brønsted que pueden emplearse en la invención son derivados de ácidos alquilsulfónicos, ácidos perfluoroalquilsulfónicos, ácido p-

toluenosulfónico, ácido difenilfosfórico, ácido trifluoroacético, ácido acético, derivados de bis(perfluoroalquilsulfonil)imidaz, ácido cítrico y mezclas de los anteriores, preferiblemente del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido difenilfosfórico, ácido trifluorometanosulfónico, derivados de bis(trifluorometanosulfonil)imida y mezclas de los anteriores. Un ejemplo de ácido alquilsulfónico sería, de forma no limitativa, el ácido metanosulfónico (MSA). Ejemplos de ácidos perfluoroalquilsulfónicos serían, de forma no limitativa, el ácido trifluorometanosulfónico, el ácido perfluorobutanosulfónico, el ácido perfluorooctanosulfónico, entre otros. Ejemplos de derivados de bis(perfluoroalquilsulfonil)imidaz serían, de forma no limitativa, la bis(trifluorometanosulfonil)imida o la bis(perfluorobutilsulfonil)imida. En una realización particular, el ácido de Brønsted que forma la sal iónica prótica es el ácido metanosulfónico (MSA) y/o el ácido p-toluenosulfónico (PTSA).

En una realización preferida, la sal iónica prótica de la invención es la MSA:DMAP, la MSA:TBD, la MSA:TEA, la PTSA:TBD, la PTSA:DMAP y/o la PTSA:TEA.

En una realización de la presente invención, la sal iónica prótica se caracteriza en que la relación molar entre la sal iónica prótica, que comprende tanto el ácido de Brønsted como la base de Brønsted, y la cantidad total de moles de alcohol empleados como precursores se expresa en porcentaje molar y es del 1% al 100%, preferiblemente del 1% a 50%, más preferiblemente del 1% al 15%. En una realización preferida, la relación expresada en porcentaje molar es del 10%. En este contexto, una relación molar del 10%, expresada en porcentaje molar, significa que hay 0,1 moles de sal iónica prótica por cada mol total de precursor.

La sal iónica prótica puede estar formada por un ácido y una base, o alternativamente por al menos un ácido y al menos una base. Del mismo modo, la relación estequiométrica entre el ácido (o los ácidos) y la base (o las bases) puede ser distinta de 1:1. En el procedimiento de la presente invención se contempla la posibilidad de emplear una relación estequiométrica entre el ácido (o ácidos) y la base (o bases) de 1-10:1 o alternativamente de 1:1-10. En una realización preferida, el procedimiento de la invención está caracterizado por que la proporción molar entre el ácido de Brønsted y la base de Brønsted es de 1:1 a 5:1, preferiblemente 3:1.

Poliéter

A lo largo de la presente memoria, el término poliéter refiere tanto a un homopolímero como a un copolímero, excepto cuando se indique explícitamente lo contrario.

Un aspecto adicional de la invención se dirige a un poliéter obtenible mediante el

procedimiento de la invención, preferiblemente un copoliéter, es decir, un poliéter que comprende al menos dos tipos de unidades monoméricas diferentes.

En una realización particular, el poliéter obtenible mediante el procedimiento de la invención se caracteriza en que es un poliéter lineal o ramificado, alifático o aromático.

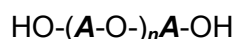
5 Preferiblemente, es lineal y alifático o aromático, más preferiblemente es lineal y alifático.

En otra realización particular, el poliéter obtenible mediante el procedimiento de la invención se caracteriza en que es un copolímero. En otra realización particular, el poliéter obtenible mediante el procedimiento de la invención se caracteriza en que es un homopolímero.

10 En otra realización particular, el poliéter obtenible mediante el procedimiento de la invención es un poliéter con las características estructurales definidas a lo largo de la presente memoria para el cuatro aspecto de la invención.

En aún otra realización particular, el poliéter de la invención, o el poliéter obtenible mediante el procedimiento de la invención, presenta unidades de repetición **A-O-**, o monómeros, que comprenden al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 metilenos, es decir, monómeros que
15 comprenden al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 grupos CH₂ unidos de forma secuencial y lineal.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un poliéter de fórmula (III)



20 (III)

donde

n es un número entero comprendido entre 1 y 500;

cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de:

25 cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
alquilo C₁-C₃₄ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R** y opcionalmente
intercalado con uno o más grupos **Z**;

30 cada ocurrencia de **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en
OH, alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionalmente
intercalado con uno o más **Z**, alquenilo C₂-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente
sustituido, alquinilo C₂-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂

opcionalmente sustituido y heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido;

cada ocurrencia de **Z** se selecciona de forma independiente de O, S, NH, N(alquilo C₁-C₆), cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R** o heterociclilo de 5 a 12 miembros
5 opcionalmente sustituido con uno o más **R**;

con la condición de que **A** no se selecciona exclusivamente de alquilo C₁-C₅ opcionalmente sustituido con uno o más **R**; y

con la condición de que cuando **n** es menor o igual a 2, y al menos una ocurrencia de **A** consiste en arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido,

10 entonces el poliéter comprende al menos una ocurrencia de **A** distinta de alquilo C₁-C₃₄ no sustituido.

Realizaciones particulares y preferidas de **n**, **A**, **R** y **Z** son tal y como se han definido anteriormente para las fórmulas (I) y (II).

En una realización particular, **A** no se selecciona exclusivamente de alquilo C₁-C₆
15 opcionalmente sustituido con uno o más **R**, de alquilo C₁-C₇ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, de alquilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, de alquilo C₁-C₉ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, o de alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más **R**.

Preferiblemente, cualquiera de las condiciones del párrafo anterior solamente ocurre cuando
20 **n** es menor o igual a 3, 4, 5, 6, o menor o igual a 7.

En una realización particular, cuando **n** es menor o igual a 2 y al menos una ocurrencia de **A** consiste en arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, entonces el poliéter comprende al menos una ocurrencia de **A** distinta de alquilo C₁-C₃₄ no sustituido. Preferiblemente, esta misma condición ocurre cuando **n** es menor o igual a 3, 4, 5, 6, o menor o igual a 7. En otra
25 realización preferida de esta realización particular, el poliéter comprende al menos dos, tres o cuatro ocurrencias de **A** distintas de alquilo C₁-C₃₄ no sustituido.

En una realización particular, **A** se selecciona de forma independiente de alquilo C₁-C₃₄ opcionalmente sustituido con uno o más **R** y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**. En una realización preferida de la realización anterior, el alquilo es un alquilo con al menos 3, 4,
30 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11 carbonos. En otra realización preferida, el alquilo es un alquilo con menos de 34, 32, 30, 28, 26, 24, 22 o 20 carbonos. En una realización preferida de las anteriores, **Z** es arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, preferiblemente **Z** es un radical benceno. Así, un ejemplo no limitativo de monómero que caería dentro de la

definición anterior sería el $-(CH_2-Ph-CH_2-O)-$, donde Ph es benceno.

En una realización particular del cuarto aspecto, **Z** se selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C_3-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más **R** o arilo C_6-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más **R**, preferiblemente **Z** se selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C_3-C_{12} o arilo C_6-C_{12} . En una realización aun más preferida, **Z** se selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C_6-C_{12} o arilo C_6-C_{12} .

El número de unidades de repetición **n**, se emplea para definir el número de monómeros **A-O** que forman el poliéter o copoliéter de la invención.

El número de unidades de repetición **n** afectará el peso promedio del polímero, o copolímero. Además, cuanto más pesado sea un monómero **A**, para un mismo valor de **n**, más elevado será el peso molecular promedio del polímero o copolímero. Por este motivo, en el contexto de la presente invención, el experto en la materia sabrá que el peso molecular comprendido entre 500 y 100000 g/mol, preferiblemente entre 1000 y 50000 g/mol, es el rango que comprende los productos obtenibles por el procedimiento de la presente invención.

El procedimiento de la invención permite, de forma novedosa y versátil, combinar alcoholes que comprenden al menos dos grupos hidroxilo, lineales o ramificados, sustituidos o no, con otros alcoholes iguales o distintos. El resultado inmediato de una primera reacción como la descrita en la frase anterior es un éter que comprende dos monómeros derivados de dichos alcoholes. Como el éter resultante de dicha reacción también es un compuesto con al menos dos grupos hidroxilo, y como el procedimiento de la invención permite una reacción de polimerización, entonces dicho éter también se puede emplear como precursor en la síntesis de un poliéter, de mayor peso molecular.

En una realización particular, al menos una instancia de **A** es alquilo C_3-C_{34} sustituido con uno o más **R**. En otra realización preferida, al menos una instancia de **A** es alquilo C_6-C_{34} .

En una realización preferida, al menos una instancia de **A** es alquilo C_3-C_7 sustituido con uno o más **R**, en donde **R** es OH.

En una realización preferida, el poliéter de la invención no es un poliéter que comprende exclusivamente 1,3-propanodiol y 1,10-decanodiol.

En otra realización preferida, el poliéter de la invención no es un homopoliéter en donde **A** es alquilo lineal C_7-C_{12} , preferiblemente alquilo lineal C_6-C_{12} , aún más preferiblemente alquilo lineal C_5-C_{12} .

En una realización preferida del párrafo anterior, **A** está sustituido con uno o más **R**.

En otra realización particular, cada grupo mencionado como opcionalmente sustituido, es un grupo opcionalmente sustituido con **R**, en donde **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH, alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y
 5 opcionalmente intercalado con uno o más **Z**, alquenilo C₂-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alquinilo C₂-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido y heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido y en donde **Z** se selecciona de forma independiente de O, S, NH, N(alquilo C₁-C₆), cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente
 10 sustituido con uno o más **R** o heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más **R**.

En una realización preferida del aspecto cuarto, el grupo **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH, alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**, y arilo C₆-C₁₂
 15 opcionalmente sustituido. Preferiblemente, el grupo **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH y alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**.

En otra realización particular del aspecto cuarto, el grupo **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado opcionalmente
 20 sustituido y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**, y arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, preferiblemente del grupo que consiste en OH y alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado. En una realización preferida, el alquilo es alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado opcionalmente intercalado con uno o más **Z**. En otra realización preferida, el alquilo es alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado.

25 En una realización particular, el poliéter de la invención es un copolímero. En este sentido, un copolímero significa que al menos un monómero **A** es distinto de otro monómero **A**. Alternativamente, en otra realización particular, el poliéter de la invención es un homopolímero, es decir, un polímero en el cual todas las unidades monoméricas **A** son iguales entre sí.

30 En otra realización particular, los monómeros **A** son alquilo. Cuando el polímero de la invención es tal que los monómeros **A** son exclusivamente alquilo, el alquilo no puede ser exclusivamente alquilo C₁-C₅ opcionalmente sustituido con uno o más **R**.

En una realización particular, el poliéter es un polímero o copolímero caracterizado por que es un poliéter lineal y alifático.

El procedimiento de la invención permite la obtención de un poliéter que puede presentar distinta morfología y poseer distintos grupos funcionales, siempre que éstos últimos, cuando distintos sean de OH, no sean reactivos.

Aplicabilidad industrial

5 Los poliéteres encuentran aplicación industrial en distintos campos, como por ejemplo en materiales para espumas, fibras elásticas, surfactantes hidrosolubles, vehículos farmacéuticamente aceptables, electrolitos sólidos poliméricos, entre muchos otros. El procedimiento de la presente invención permite la obtención de poliéteres muy interesantes basados en alcoholes lineales de 6 carbonos como por ejemplo el poli(1,6-hexanodiol), que
10 no requiere apertura de anillo para su obtención.

Así, en un último aspecto de la invención se define el uso del poliéter de la invención, en la preparación de adhesivos, recubrimientos de poliuretano, pinturas, espumas de poliuretanos, surfactantes hidrosolubles, vehículos farmacéuticamente aceptables y/o electrolitos sólidos poliméricos.

15

Ejemplos Los alcoholes 1,12-dodecanodiol (99%, Sigma-Aldrich), 1,11-undecanodiol (98%, ABCR), 1,10-decanodiol (98%, Sigma-Aldrich), 1,9-nonanodiol (98%, Sigma-Aldrich), 1,8-octanodiol (98%, Sigma-Aldrich), 1,7-heptanodiol (98%, Sigma-Aldrich) y 1,6-hexanodiol (99% Sigma-Aldrich), glicerol (99%, Sigma-Aldrich) y 1,4-dimetanolbenceno (99%, Sigma-
20 Aldrich) fueron empleados sin purificación previa. El ácido metanosulfónico (MSA, 99%) y la base 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD, 98%) así como el resto de los disolventes fueron suministrados por Sigma-Aldrich y empleados sin purificación.

Ejemplo 1. Preparación de la sal iónica MSA:TBD 1:1

25 En un recipiente en baño de hielo, se mezcló el ácido metanosulfónico (MSA) con una cantidad igual de la base 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD). La mezcla fue calentada a 60 °C durante 30 minutos bajo agitación hasta la obtención de una sal blanca y homogéneo. La Figura 1 enseña el espectro de resonancia magnética nuclear del producto MSA:TBD 1:1.

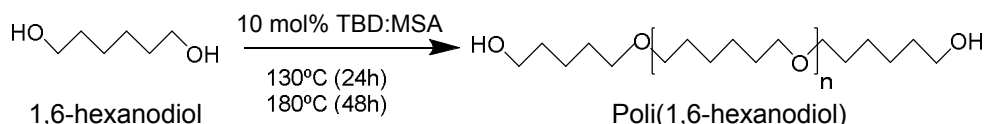
30

Ejemplo 2. Preparación del líquido iónico MSA:TBD 1,5:0,5

El procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se llevo a cabo pero partiendo de una relación de ácido metanosulfónico (MSA) y 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) de 1,5:0,5 respectivamente. La mezcla fue calentada a 60 °C durante 30 minutos bajo agitación hasta
35 la obtención de una sal blanca y homogéneo. La Figura 1 enseña el espectro de resonancia

magnética nuclear del producto MSA:TBD 1,5:0,5.

Ejemplo 3. Preparación de poli(1,6-hexanodiol)



5 La reacción se llevó a cabo bajo atmosfera inerte y con agitación magnética. En un matraz Schlenk de 25 mL se mezclaron 1,76 g (0,0149 mol) de 1,6-hexanodiol con la sal iónica
prótica MSA:TBD (1,5:0,5) compuesta por 0,10 g (0,0011 mol) de MSA y 0,054 g de TBD
(0,0004 mol) – MSA:TBD 1,5:0,5 (0,00149 mol en total) preparada siguiendo el
procedimiento del Ejemplo 2. El matraz fue posteriormente sumergido en baño de aceite a
10 130 °C y sometido a vacío para eliminar sub-productos como moléculas de agua formadas
durante la reacción de condensación. Tras 24 horas, la temperatura de reacción fue subida
a 180 °C y mantenida hasta 96 horas. La reacción de polieterificación fue seguida por ¹H-
NMR (*Bruker Avance DPX 300*) en CDCl₃ a temperatura ambiente. La progresión de la
reacción (a 24, 48, 72 y 96 horas) fue seguida comparando la intensidad de los picos
15 correspondientes al hidrógeno del metileno adyacente al grupo hidroxilo del alcohol (a
aproximadamente 3,65 ppm) frente a los picos correspondientes al hidrógeno del metileno
adyacente al oxígeno del éter en el polímero (a aproximadamente 3,40 ppm). La evolución
de los picos puede observarse en la Figura 2.

La reacción se paró de golpe tras inmersión en un baño de nitrógeno líquido. Para la
20 purificación (opcional) del polímero, se disolvió el crudo de reacción en cloroformo y se
precipitó con metanol frio. El poliéter precipitado se filtró y secó a vacío durante 24 horas a
temperatura ambiente. La Figura 3 enseña el espectro ¹H-NMR (CDCl₃) y la Figura 4 el
espectro DSC (calorimetría diferencial de barrido) del producto poli(1,6-hexanodiol).

25 Ejemplo 4. Polímeros poliéter a partir de dioles de cadena más larga (C7 a C12)

El procedimiento descrito en el Ejemplo 3 se llevó a cabo pero partiendo de otros alcoholes
(dioles) de cadena de tamaño superior para dar lugar a los polímeros poliéter poli(1,7-
heptanodiol), poli(1,8-octanodiol), poli(1,9-nonanodiol), poli(1,10-decanodiol), poli(1,11-
undecanodiol) y poli(1,12-dodecanodiol). La tabla 1 resume las cantidades empleadas de
30 alcohol así como las figuras caracterizadoras de los mismos.

Tabla 1. Cantidades empleadas de alcohol precursor y espectros correspondientes para
cada síntesis de los polímeros poliéter poli(1,7-heptanodiol), poli(1,8-octanodiol), poli(1,9-

nonanodiol), poli(1,10-decanodiol), poli(1,11-undecanodiol) y poli(1,12-dodecanodiol).

Alcohol de partida	Gramos de alcohol (mol)	¹ H-NMR (CDCl ₃)	DSC
		Figura	
(1,7-heptanodiol)	1,97 (0,0149)	5	6
(1,8-octanodiol)	2,19 (0,0149)	7	8
(1,9-nonanodiol)	2,39 (0,0149)	9	10
(1,10-decanodiol)	2,60 (0,0149)	11	12
(1,11-undecanodiol)	2,81 (0,0149)	13	14
(1,12-dodecanodiol)	3,01 (0,0149)	15	16

La tabla 2 resume las temperaturas y entalpías de fusión (T_m) y de cristalización (T_c) obtenidas por DSC para cada polímero de poliéter obtenido en el presente ejemplo, así como para el polímero obtenido en el Ejemplo 3.

Tabla 2. Propiedades térmicas para los polímeros de poliéter obtenidos según el Ejemplo 3 y 4 (obtenidas por DSC): poli(1,7-heptanodiol), poli(1,8-octanodiol), poli(1,9-nonanodiol), poli(1,10-decanodiol), poli(1,11-undecanodiol) y poli(1,12-dodecanodiol).

Poliéter	Enfriamiento		Calentamiento	
	T_m (°C)	ΔH (J/g)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
Poli(1,6-hexanodiol)	54,9	83	35	-75
Poli(1,7-heptanodiol)	65,5	134	48	-127
Poli(1,8-octanodiol)	67,9	125	50,8	115
Poli(1,9-nonanodiol)	75,6	147	59,4	-140
Poli(1,10-decanodiol)	80,4	142	63,9	-135
Poli(1,11-undecanodiol)	81,9	138	66,2	-128
Poli(1,12-dodecanodiol)	84,7	166	68,4	-157

La tabla 3 resume los valores promedios de peso molecular obtenidos por ¹H-NMR y por cromatografía de exclusión molecular (SEC-GPC) para cada polímero de poliéter obtenido

en el presente ejemplo, así como para el polímero obtenido en el Ejemplo 3.

Tabla 3. Peso molecular promedio (valores obtenidos por $^1\text{H-NMR}$ y por SEC-GPC) para los polímeros de poliéter según el Ejemplo 2 y 3: poli(1,7-heptanodiol), poli(1,8-octanodiol), poli(1,9-nonanodiol), poli(1,10-decanodiol), poli(1,11-undecanodiol) y poli(1,12-dodecanodiol).

Poliéter	Mn ^a (g/mol)	Mn ^b (g/mol)	$\bar{D}^b$
Poli(1,6-hexanodiol)	5000	22000	1,9
Poli(1,7-heptanodiol)	4500	8000	1,4
Poli(1,8-octanodiol)	2000	18000	2,3
Poli(1,9-nonanodiol)	3500	9500	2,5
Poli(1,10-decanodiol)	2700	8500	2,5
Poli(1,11-undecanodiol)	3000	8000	2,3
Poli(1,12-dodecanodiol)	2000	5000	2,5

^a Determinado por $^1\text{H NMR}$ en CDCl_3 .

^b Determinado por SEC-GPC en CDCl_3 empleando referencia de poliestireno.

Ejemplo 5. Copolímero poliéter a partir de dos dioles distintos

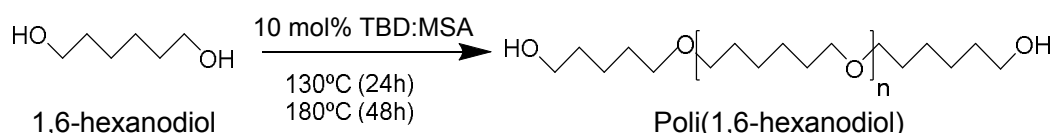
El procedimiento descrito en el Ejemplo 3 se llevó a cabo pero con la siguiente diferencia. Se partió de dos alcoholes (dioles) distintos, el 1,6-hexanodiol y el 1,12-dodecanodiol con una proporción 6:4, respectivamente. Así, se emplearon 1,19 g (0,01 mol) de 1,6-hexanodiol y 1,36 g (0,00676 mol) de 1,12-dodecanodiol. La proporción de MSA:TBD empleada también corresponde a la descrita en el Ejemplo 3. El copolímero resultante se caracterizó por $^1\text{H-RMN}$ (Figura 17) y por DSC (Figura 18)

Ejemplo 6. Preparación de poli(1,6-hexanodiol) empleando distintas sales iónicas

En este ejemplo se describe la preparación del polímero a partir de 1,6-hexanodiol descrita en el Ejemplo 3, pero empleando una sal iónica prótica distinta, en la cual se emplea MSA:DMAP 1,5:0,5 o PTSA:DMAP 1,5:0,5. La única diferencia con respecto al procedimiento descrito en el Ejemplo 3 reside en la sal iónica prótica empleada, que en un caso se preparó empleando 0,10 g (0,0011 mol) de MSA y 0,054 g de DMAP (0,0004 mol) y en el otro caso se preparó empleando 0,18 g (0,0011 mol) de PTSA y 0,054 g (0,0004 mol) de DMAP. Las figuras 19 y 20 enseñan el espectro $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) del producto poli(1,6-hexanodiol) obtenido empleando la sal iónica MSA:DMAP y PTSA:DMAP, respectivamente.

Ejemplo 7. Preparación de poli(1,6-hexanodiol) empleando MSA:DMAP (1:1)

En este ejemplo se describe la preparación del polímero a partir de 1,6-hexanodiol descrita en el Ejemplo 3, pero empleando una sal iónica prótica compuesta por un ácido y una base en partes iguales (MSA:DMAP 1:1) preparada siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1. La única diferencia con respecto al procedimiento descrito en el Ejemplo 3 reside en la sal iónica prótica empleada, que en este caso se preparó mezclando 0,07 g (0,000744 mol) de MSA con 0,09 g (0,000744 mol) de DMAP (MSA:DMAP 1:1). La figura 21 enseña el espectro $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) del producto poli(1,6-hexanodiol) obtenido empleando la sal iónica MSA:DMAP (1:1).

Ejemplo 8 Preparación de poli(1,6-hexanodiol) en mayor escala empleando MSA:TBD 1,5:0,5

La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera inerte y con agitación magnética. En un matraz Schlenk de 500 mL se mezclaron 300 g (2,53 mol) de 1,6-hexanodiol con la sal iónica prótica compuesta por 18,2 g (0,19 mol) de MSA y 8,76 g de TBD (0,063 mol) - MSA:TBD 1,5:0,5 (0,0253 mol total). El matraz fue posteriormente sumergido en baño de aceite a 130 °C y sometido a vacío para eliminar sub-productos como moléculas de agua formadas durante la reacción de condensación. Tras 24 horas, la temperatura de reacción fue subida a 180 °C y mantenida hasta 72 horas. El producto se aisló siguiendo el mismo protocolo del Ejemplo 2.

La Figura 22 enseña el espectro $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) del producto poli(1,6-hexanodiol).

En la tabla 4 se señalan los pesos moleculares promedios del polímero obtenido según se fue aislando a lo largo del tiempo de reacción.

Tabla 4. Peso molecular promedio (valores obtenidos por $^1\text{H-NMR}$ y por SEC-GPC) para el polímero de poliéter poli(1,6-hexanodiol) a lo largo del tiempo de reacción.

Tiempo de reacción (horas)	Mn ^a (g/mol)	Mn ^b (g/mol)	$\bar{D}^b$
24	900	800	1,3
48	1300	1300	1,7

72	1800	2740	1,8
----	------	------	-----

^a Determinado por ^1H NMR en CDCl_3 .

^b Determinado por SEC-GPC en CDCl_3 empleando referencia de poliestireno.

Ejemplo 9. Preparación de copolímero obtenido a partir de glicerol y 1,6-hexanodiol.

- 5 El procedimiento descrito en el Ejemplo 5 se llevó a cabo pero con las siguientes diferencias. Se partió de dos alcoholes diferentes, el glicerol y el 1,6 hexanediol con una proporción 2:8 respectivamente. Así, se emplearon 0,46 g (5×10^{-3} mol) de glicerol y 2,3 g (0,02 mol) de 1,6-hexanodiol. Se empleó una proporción de MSA:TBD igual a la de la descrita en el Ejemplo 4, concretamente una proporción de MSA:TBD de 1,5:0,5. Se
10 empleó por tanto 0,18 g ($1,87 \times 10^{-3}$ mol) de MSA y 0,08 g ($6,25 \times 10^{-4}$ mol) de TBD. El copolímero resultante se caracterizó por ^1H -RMN (Figura 23).

Ejemplo 10. Preparación de copolímero obtenido a partir de 1,4-bencenodimetanol y 1,6-hexanodiol.

- 15 En este ejemplo se describe la preparación del copolímero descrita en el Ejemplo 9 pero empleando 1,4-bencenodimetanol y 1,6-hexanodiol. Para ello se emplearon 0.69 g (5×10^{-3} mol) de 1,4-bencenodimetanol y 2,3 g (0,02 mol) de 1,6-hexanodiol. Se empleó una proporción de MSA:TBD igual a la de la descrita en el Ejemplo 4, concretamente una proporción de MSA:TBD de 1,5:0,5. Se empleó por tanto 0,18 g ($1,87 \times 10^{-3}$ mol) de MSA y
20 0,08 g ($6,25 \times 10^{-4}$ mol) de TBD. El copolímero resultante se caracterizó por ^1H -RMN (Figura 24).

REIVINDICACIONES

1. Uso de una sal iónica prótica formada por la combinación de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted en la preparación de un poliéter.

5 2. Procedimiento para la preparación de poliéteres, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) mezclar al menos un alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo, opcionalmente sustituido y opcionalmente polimérico,

10 con una sal iónica prótica formado por la combinación de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted;

b) calentar la mezcla obtenida en la etapa (a), a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la etapa b) comprende calentar entre 100°C y 300°C, preferiblemente entre 100°C y 220°C, durante al menos 12 horas.

15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, donde el al menos un alcohol que comprende dos o más grupos hidroxilo se selecciona de entre alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, alcoholes aromáticos y alcoholes heterocíclicos.

5. Uso según la reivindicación 1 o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde el poliéter es un poliéter de fórmula (I)



donde

n es un número entero comprendido entre 1 y 500;

cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de:

25 cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**,
heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R**, y
alquilo C₁-C₃₄ opcionalmente sustituido con uno o más grupos **R** y opcionalmente
intercalado con uno o más grupos **Z**;

30 cada ocurrencia de **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH, alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionamnte

intercalado con uno o más **Z**, alqueno C_2-C_{12} lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alquino C_2-C_{12} lineal o ramificado opcionalmente sustituido, arilo C_6-C_{12} opcionalmente sustituido y heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido;

cada ocurrencia de **Z** se selecciona de forma independiente de O, S, NH, N(alquilo C_1-C_6), cicloalquilo C_3-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más **R**, arilo C_6-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más **R** o heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más **R**.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que **A** se selecciona de forma independiente de alquilo C_1-C_{34} opcionalmente sustituido con uno o más **R** y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que cada ocurrencia de **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH y alquilo C_1-C_{12} lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que cada ocurrencia de **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH y alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que **Z** se selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C_3-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más **R** o arilo C_6-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más **R**.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado por que **Z** se selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C_3-C_{12} o arilo C_6-C_{12} .

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que el poliéter tiene un peso molecular promedio comprendido entre 500 y 100000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión molecular.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado porque **n** es un número entero comprendido entre 5 y 500, preferiblemente entre 5 y 300.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado por que la relación molar entre la sal iónica prótica y la cantidad total de moles del alcohol es del 1 al 100%, preferiblemente del 1 al 50%.

14. Uso según la reivindicación 1 o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado por que el ácido de Brønsted se selecciona del grupo que consiste

en ácidos alquilsulfónicos, ácidos perfluoroalquilsulfónicos, ácido p-toluenosulfónico, ácido difenilfosfórico, ácido trifluoroacético, ácido acético, derivados de bis(perfluoroalquilsulfonil)imidas, ácido cítrico y mezclas de los anteriores, preferiblemente del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido difenilfosfórico, ácido trifluorometansulfónico, derivados de bis(trifluorometanosulfonil)imida y mezclas de los anteriores.

15. Uso según la reivindicación 1 o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, caracterizado por que la base de Brønsted se selecciona del grupo que consiste en guanidinas, amidinas, trietilamina, aminas cuaternarias, imidazoles, piridinas, pirrolidinas, piperidinas, triazoles, morfolinas, fosfinas, fosfacenos, preferiblemente del grupo que consiste en 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 4-dimetilaminopiridina, trietilamina y mezclas de las anteriores.

16. Uso según la reivindicación 1 o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 15, caracterizado por que la proporción molar entre el ácido de Brønsted y la base de Brønsted es de 1:1 a 5:1, preferiblemente 3:1.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16, caracterizado por que la etapa (b) comprende los pasos:

b1) calentar la mezcla obtenida en la etapa (a) a una temperatura comprendida entre 100 °C y 150 °C durante al menos 12 horas; y

b2) calentar la mezcla obtenida en la etapa (b1) a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C durante al menos 12 horas.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 17, caracterizado por que comprende la etapa adicional (c), realizada tras la etapa (b), que comprende enfriar la reacción a una temperatura inferior a 50 °C, preferiblemente inferior a 0 °C.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, caracterizado por que comprende la etapa adicional (d), realizada tras cualquiera de las etapas (b) o (c), de disolver el producto en un disolvente apolar, añadir un disolvente polar para precipitar y filtrar el poliéter.

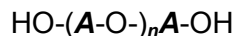
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 19, caracterizado por que el poliéter es un copoliéter.

21. Poliéter obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 19.

22. Copoliéter obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 20.

23. Poliéter obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 20, caracterizado por que es un poliéter lineal y alifático.

5 24. Poliéter, caracterizado por que presenta la fórmula general (III),



(III)

donde

n es un número entero comprendido entre 1 y 500;

10 cada ocurrencia de **A** se selecciona de forma independiente de cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, de arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, de heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más **R** o de alquilo C₁-C₃₄ opcionalmente sustituido con uno o más **R** y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**;

15 cada ocurrencia de **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH, alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**, alqueno C₂-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alquino C₂-C₁₂ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido y heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido;

20 cada ocurrencia de **Z** se selecciona de forma independiente de oxígeno, nitrógeno, azufre, cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R**, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido con uno o más **R** o heterociclilo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido con uno o más **R**;

25 con la condición de que **A** no se selecciona exclusivamente de alquilo C₁-C₅ opcionalmente sustituido con uno o más **R**; y

con la condición de que cuando **n** es menor o igual a 2, y al menos una ocurrencia de **A** consiste en arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido,

entonces el poliéter comprende al menos una ocurrencia de **A** distinta de alquilo C₁-C₃₄ no sustituido.

30 25. Poliéter según la reivindicación 24, caracterizado por que es un copolímero.

26. Poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 24 o 25, caracterizado por que **A** se

selecciona de forma independiente de alquilo C_1-C_{34} opcionalmente sustituido con uno o más **R** y opcionalmente intercalado con uno o más **Z**.

27. Poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, caracterizado por que cada
 5 ocurrencia de **R** se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH y
 alquilo C_1-C_{12} lineal o ramificado opcionalmente sustituido y opcionalmente intercalado
 con uno o más **Z**.
28. Poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27, caracterizado por que **R** se
 selecciona de forma independiente del grupo que consiste en OH y alquilo C_1-C_6 lineal o
 ramificado.
- 10 29. Poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, caracterizado por que **Z** se
 selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C_3-C_{12} opcionalmente
 sustituido con uno o más **R** o arilo C_6-C_{12} opcionalmente sustituido con uno o más **R**.
30. Poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, caracterizado por que **Z** se
 selecciona de forma independiente de oxígeno, cicloalquilo C_3-C_{12} o arilo C_6-C_{12} .
- 15 31. Poliéter según la cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30, caracterizado por que tiene
 un peso molecular promedio comprendido entre 500 y 100000 g/mol, medido por
 cromatografía de exclusión molecular.
32. Poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31, caracterizado por que al
 menos una instancia de **A** es alquilo C_3-C_{34} sustituido con uno o más **R**.
- 20 33. Poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 32, caracterizado por que al
 menos una instancia de **A** es alquilo C_6-C_{34} .
34. Uso del poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, o del poliéter según
 cualquiera de las reivindicaciones 24 a 33, en la preparación de adhesivos,
 recubrimientos de poliuretano, pinturas, espumas de poliuretanos, surfactantes
 25 hidrosolubles, vehículos farmacéuticamente aceptables y/o electrolitos sólidos
 poliméricos.

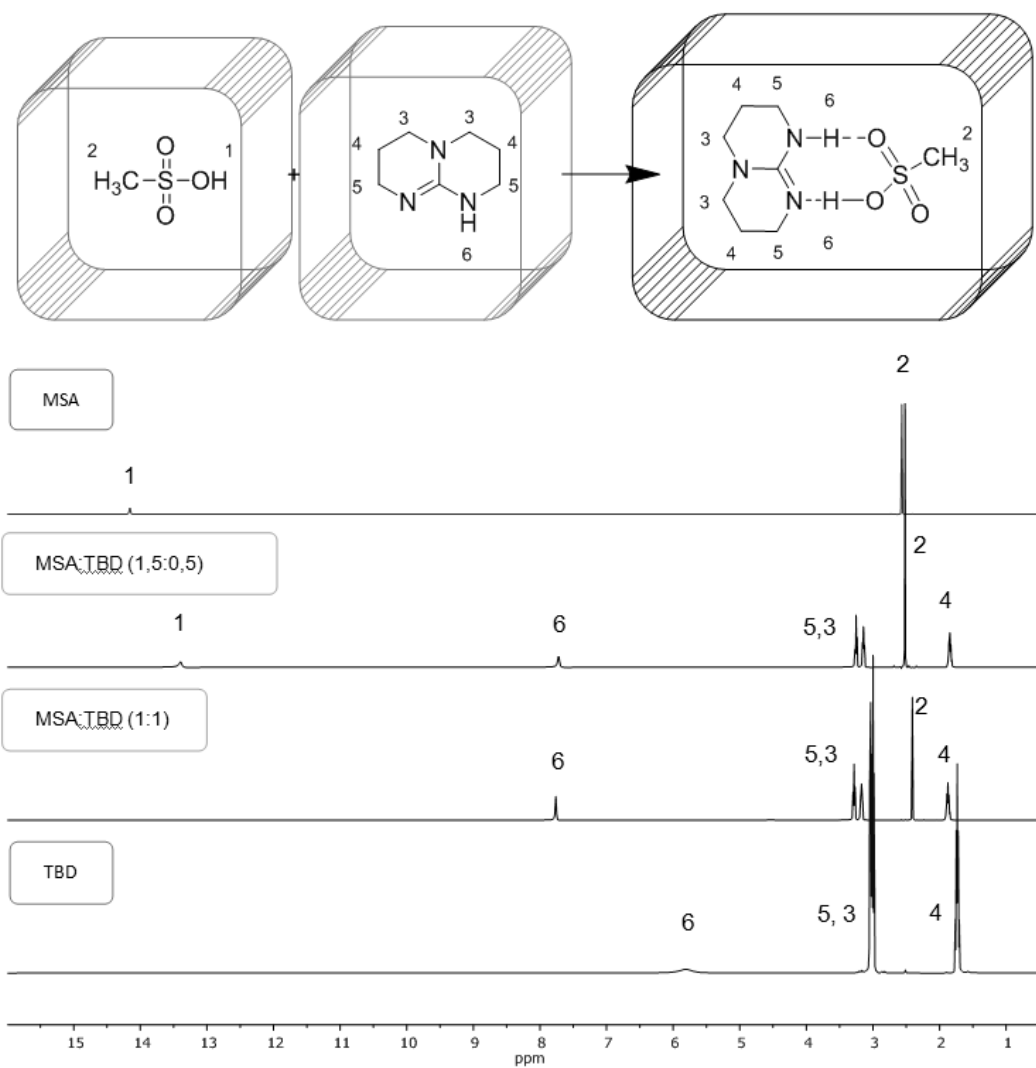


Figura 1

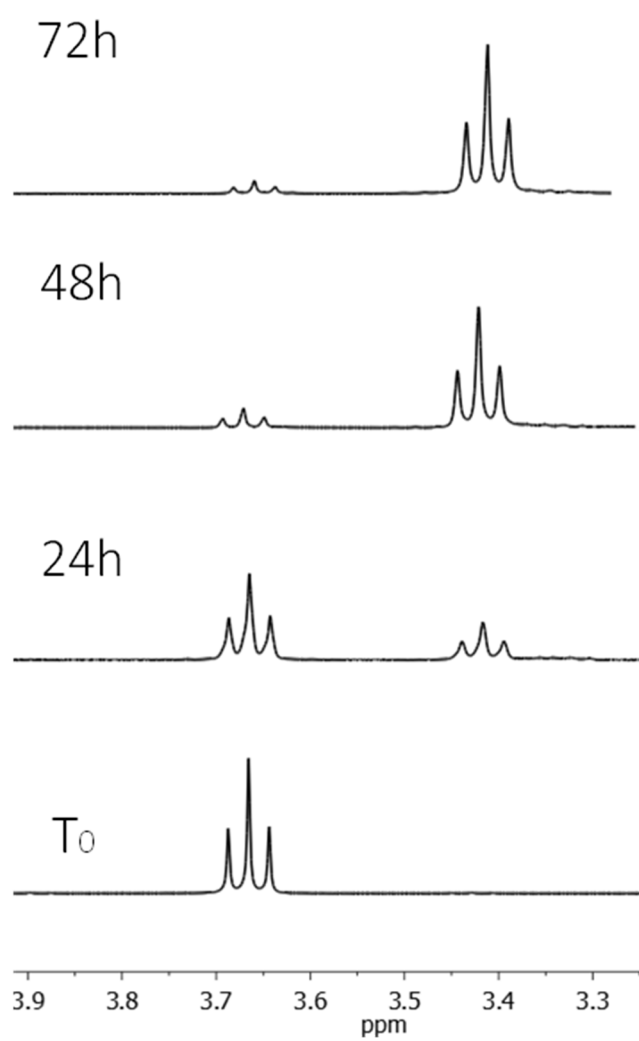


Figura 2

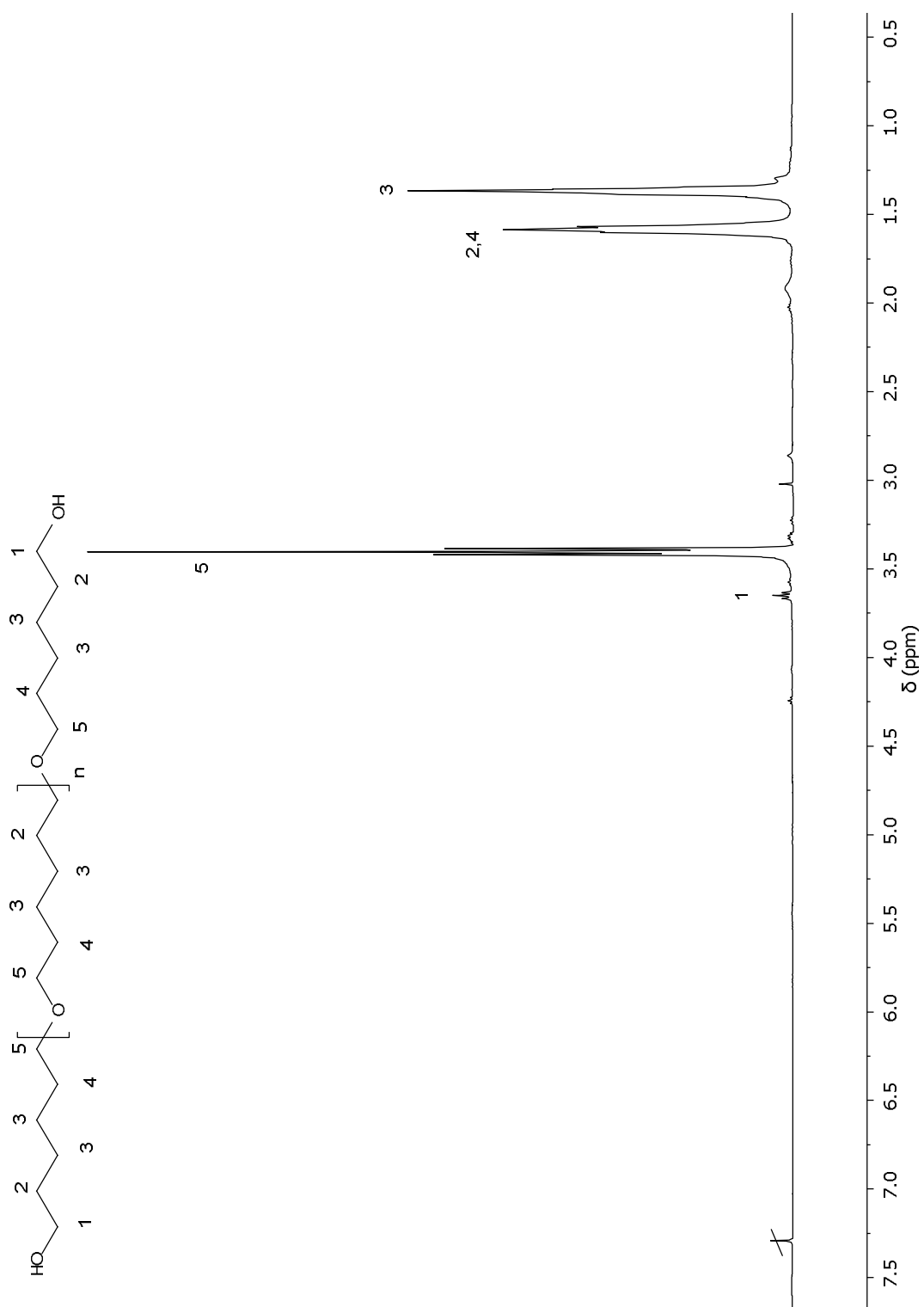


Figura 3

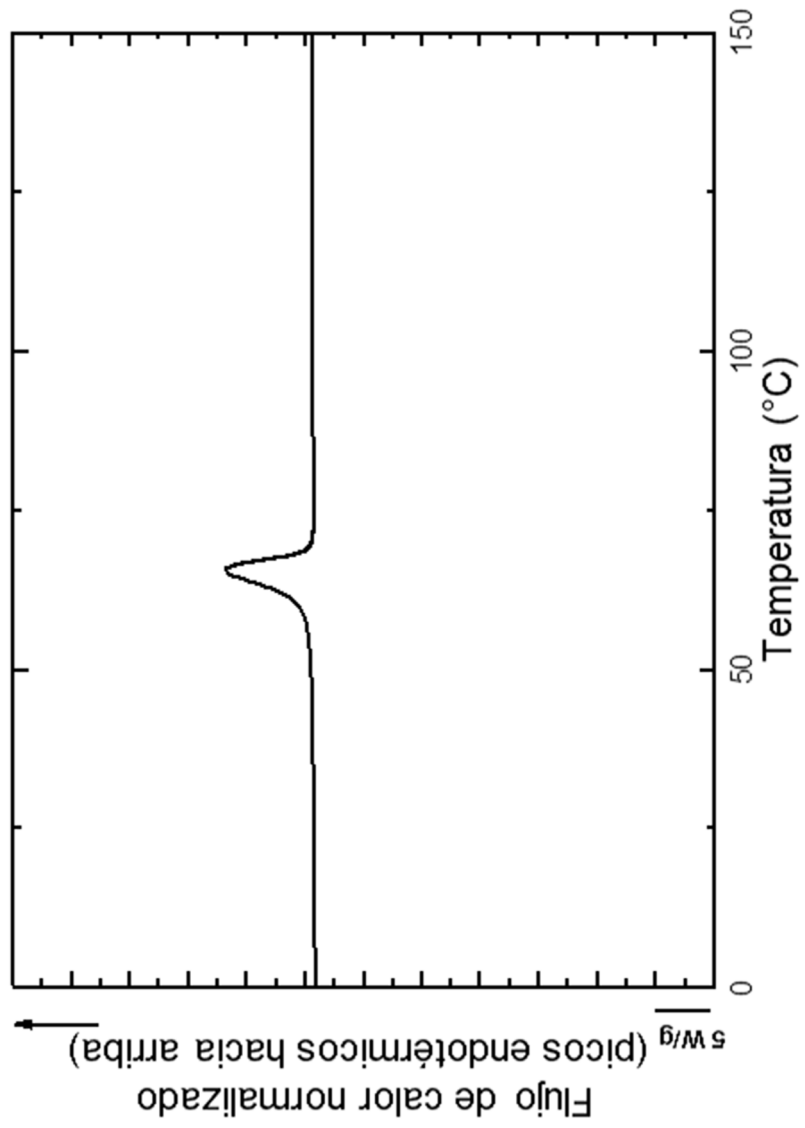


Figura 4

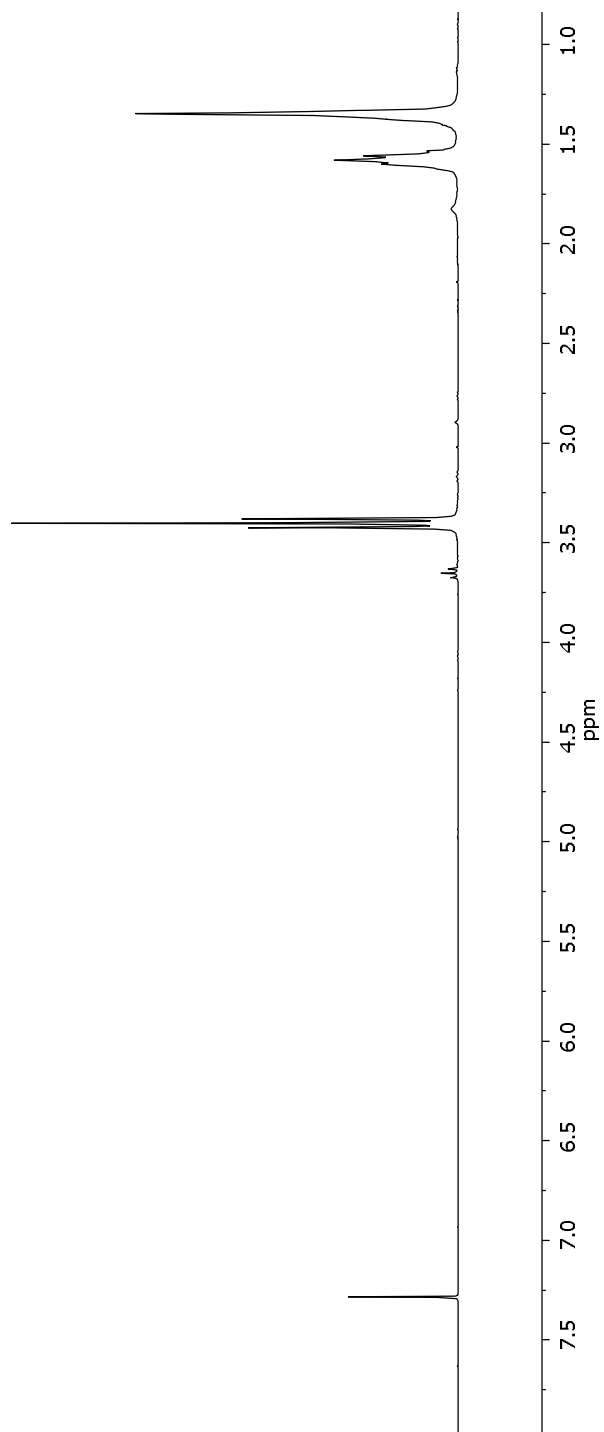


Figura 5

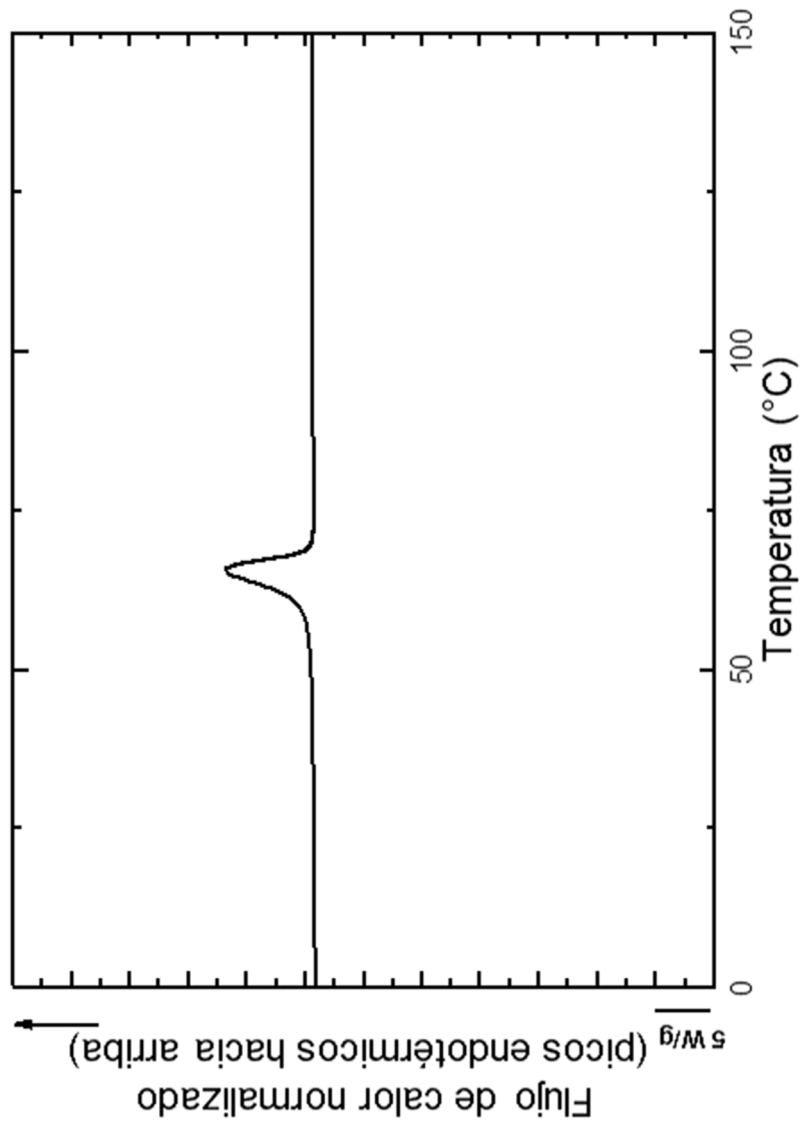


Figura 6

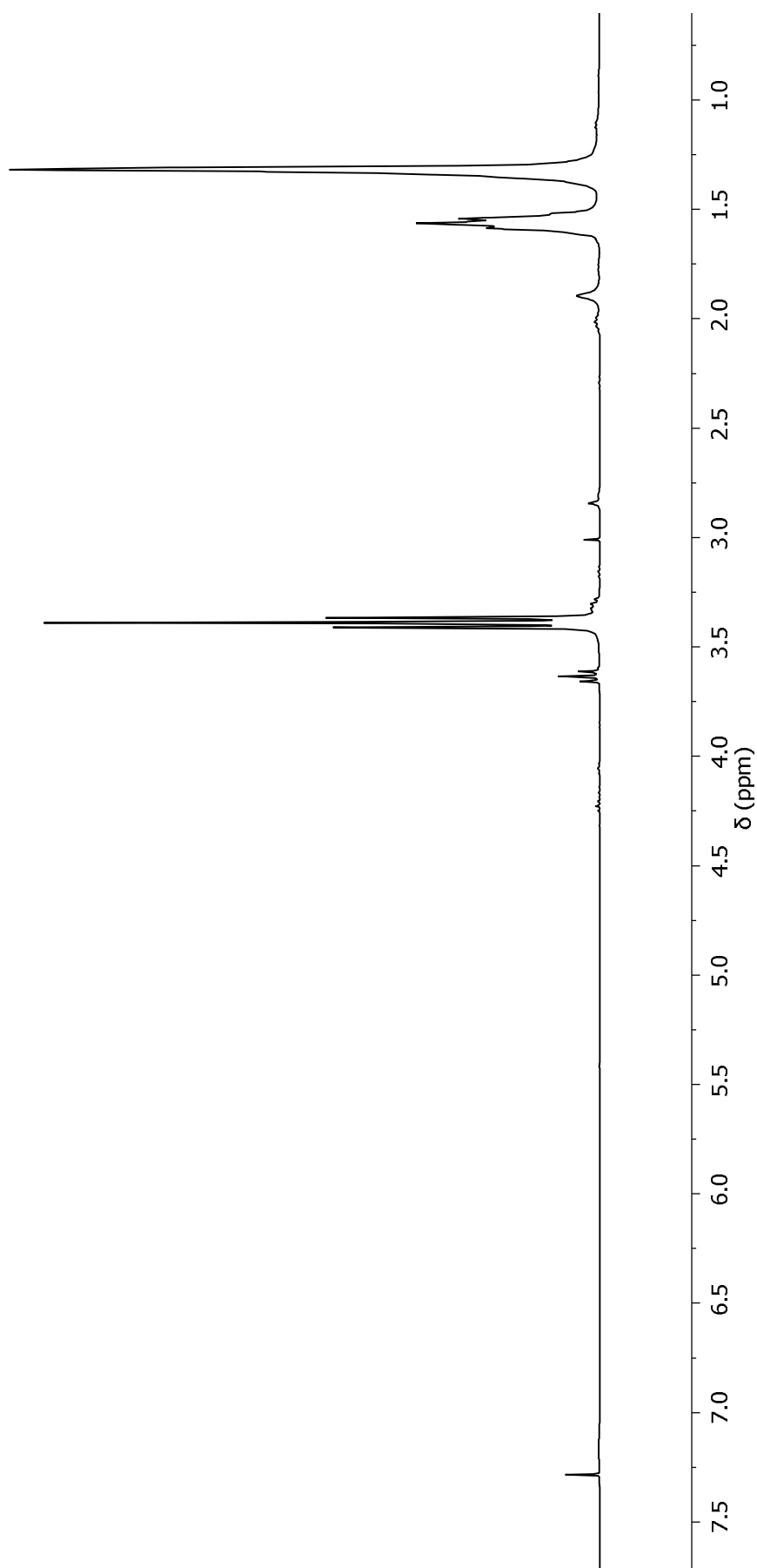


Figura 7

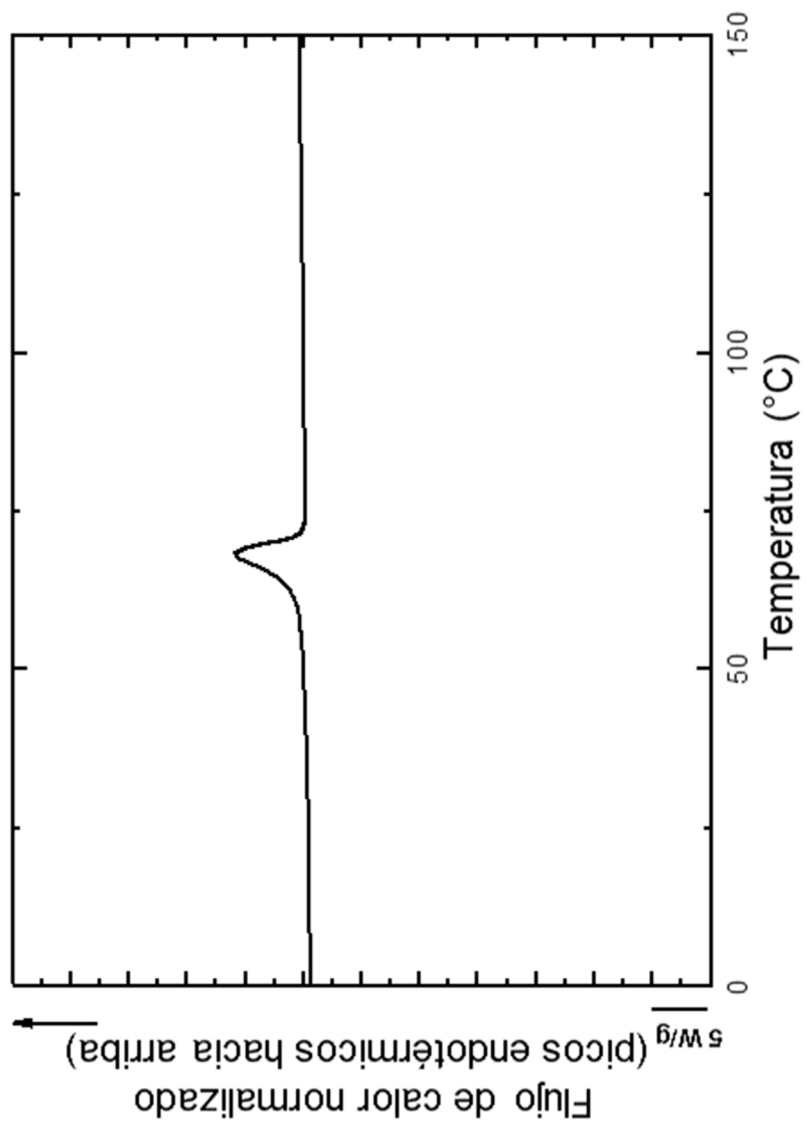
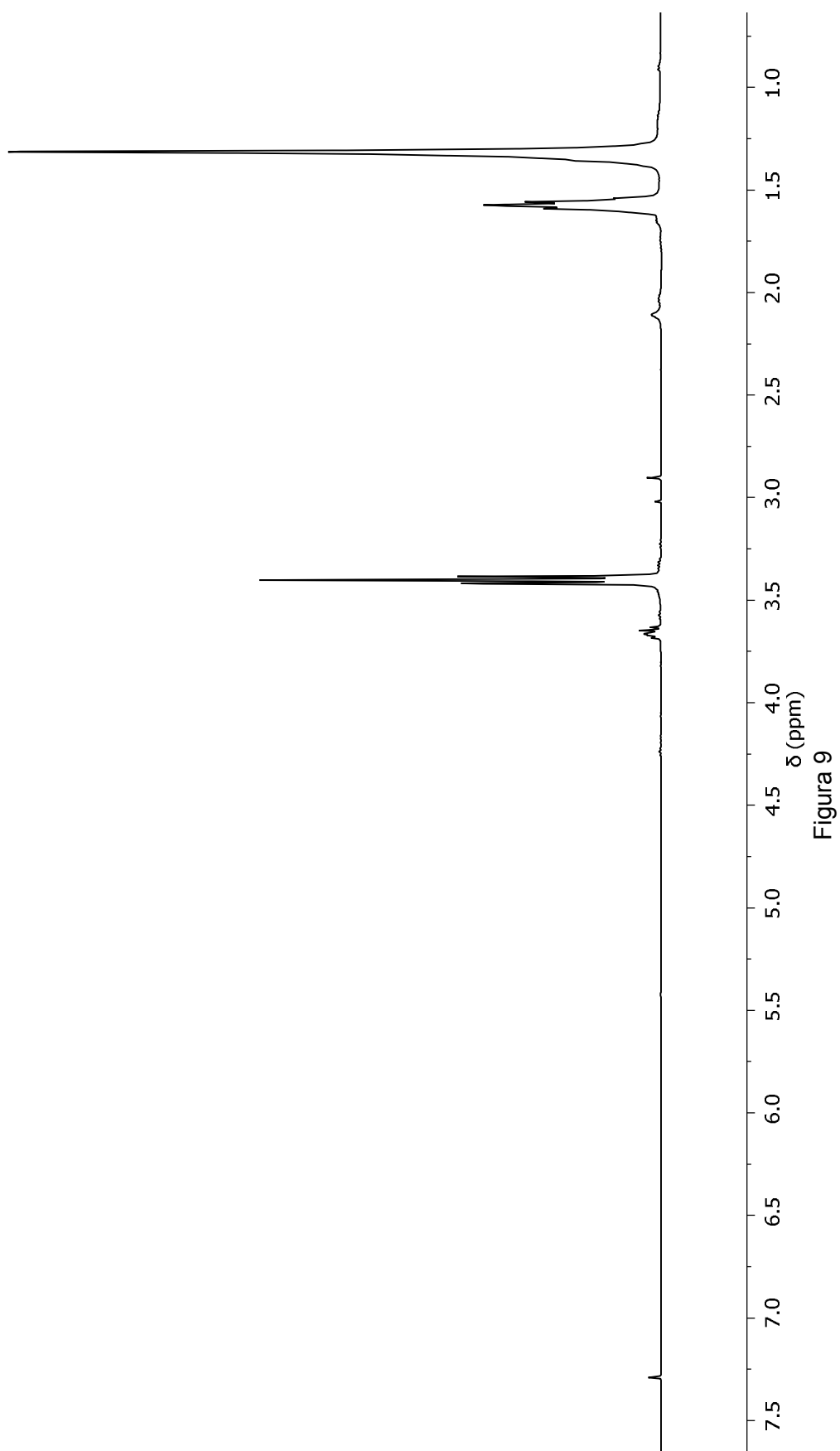


Figura 8



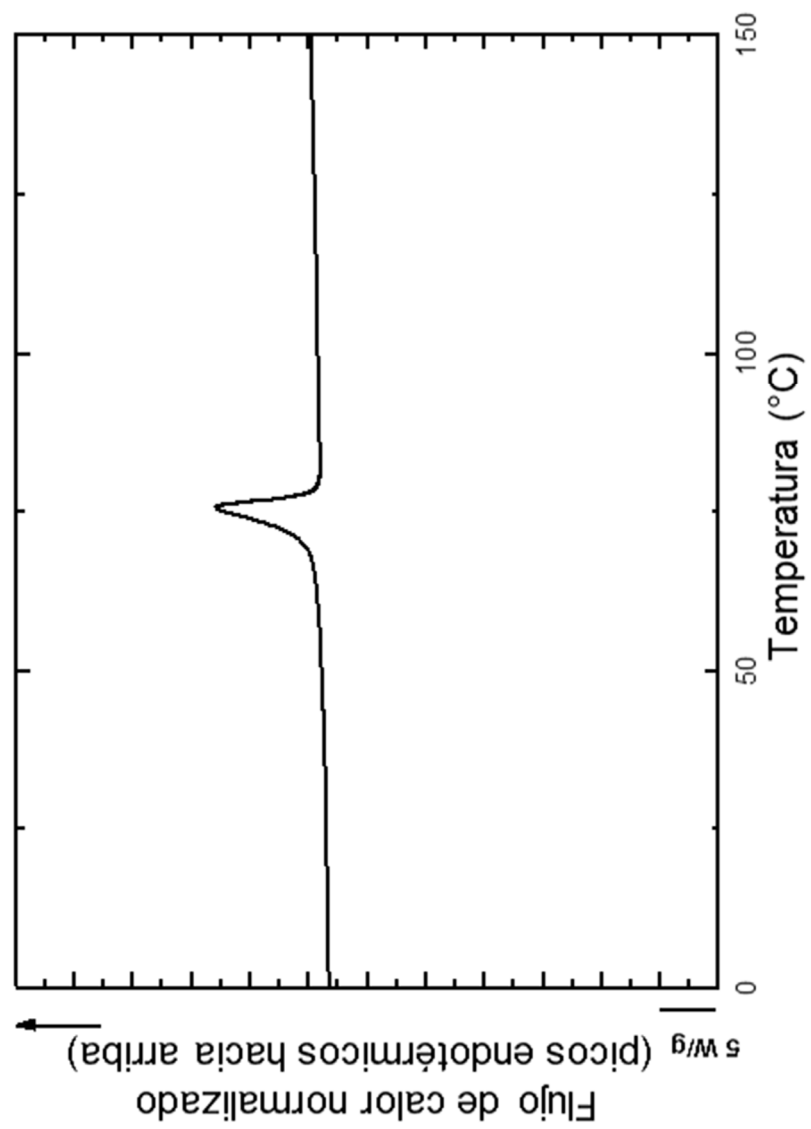


Figura 10

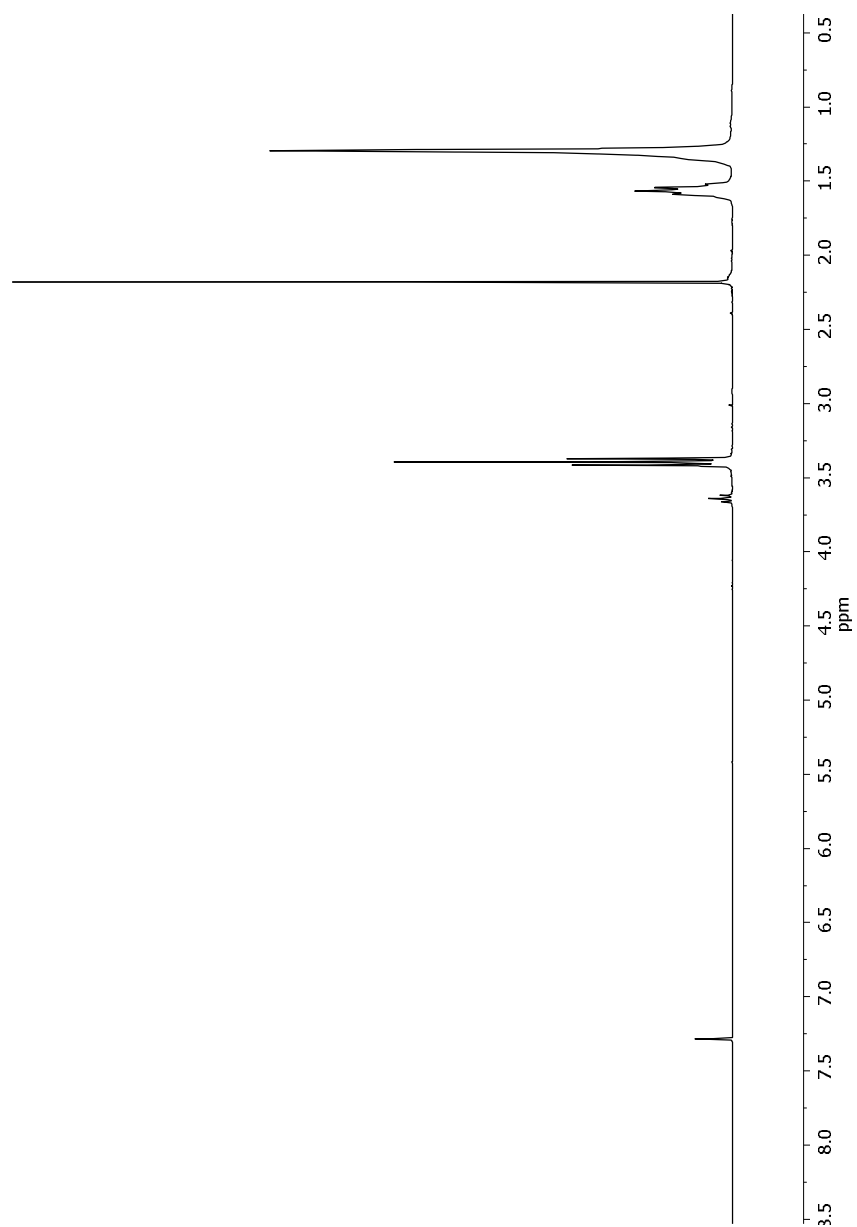


Figure 11

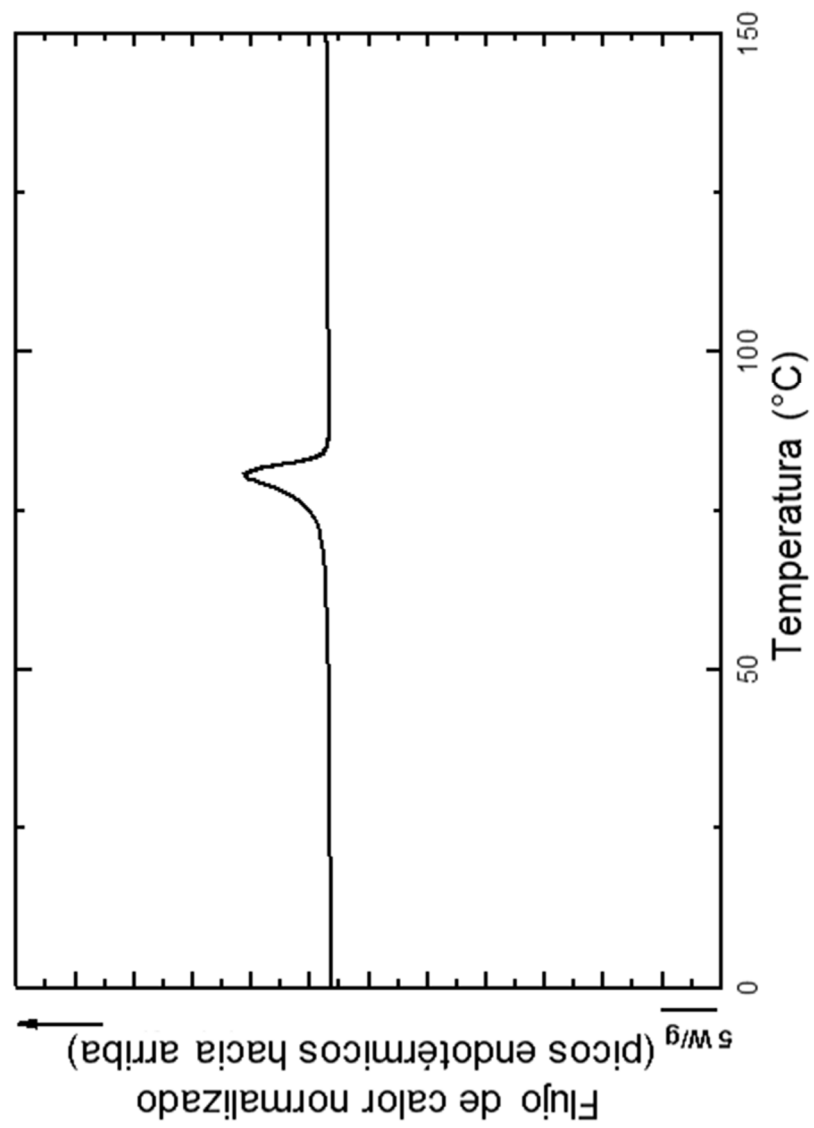


Figura 12

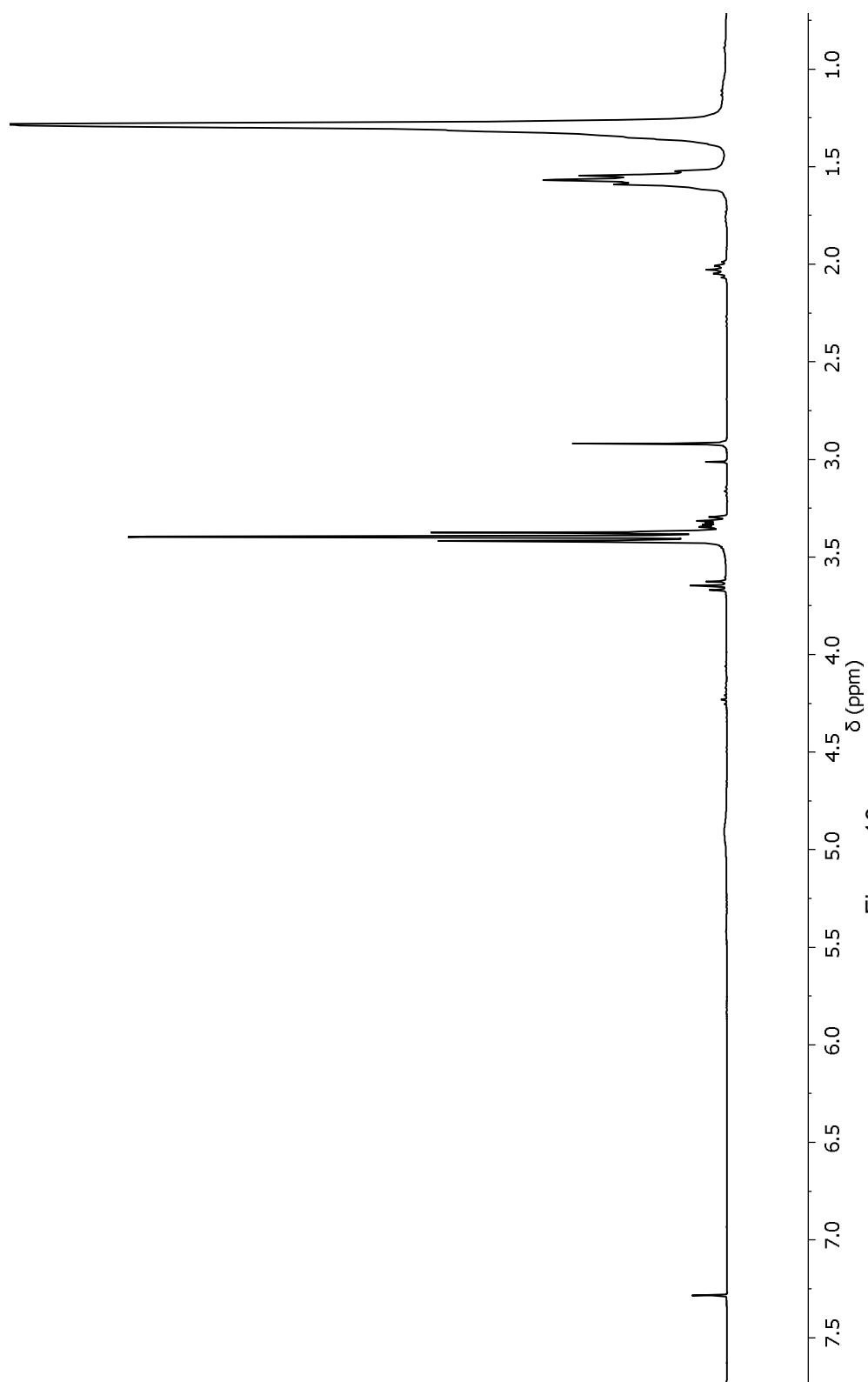


Figure 13

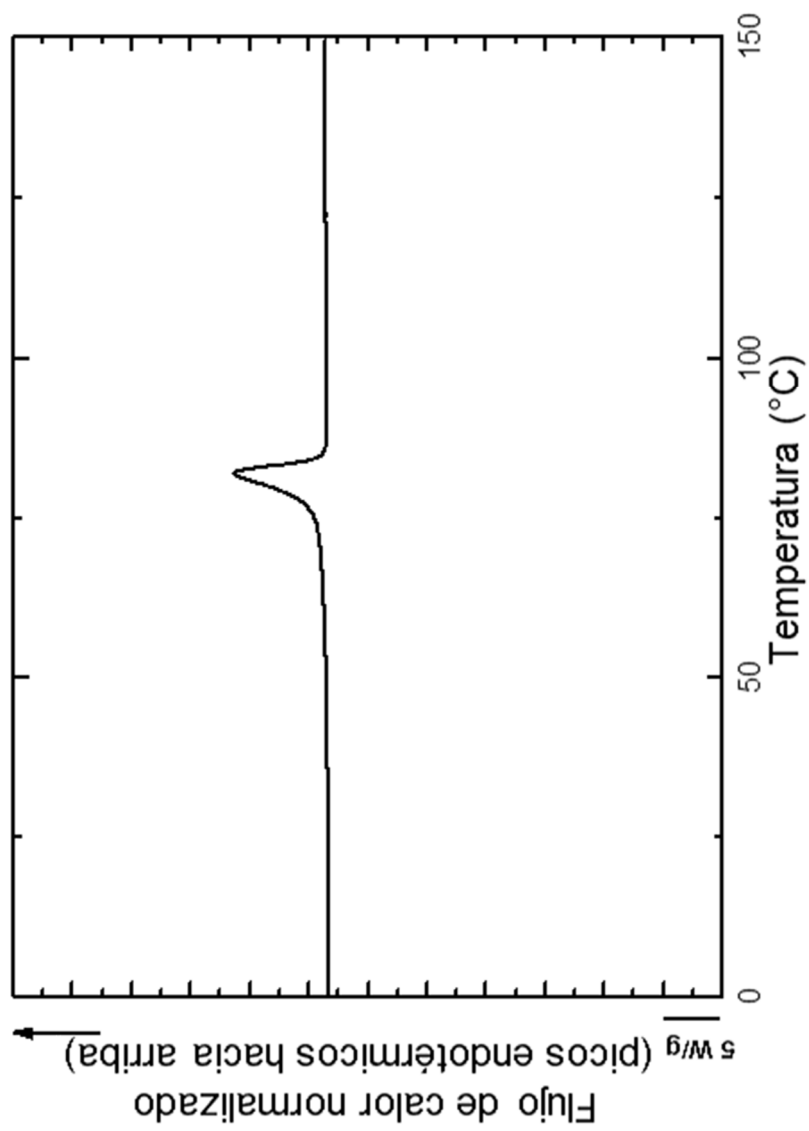
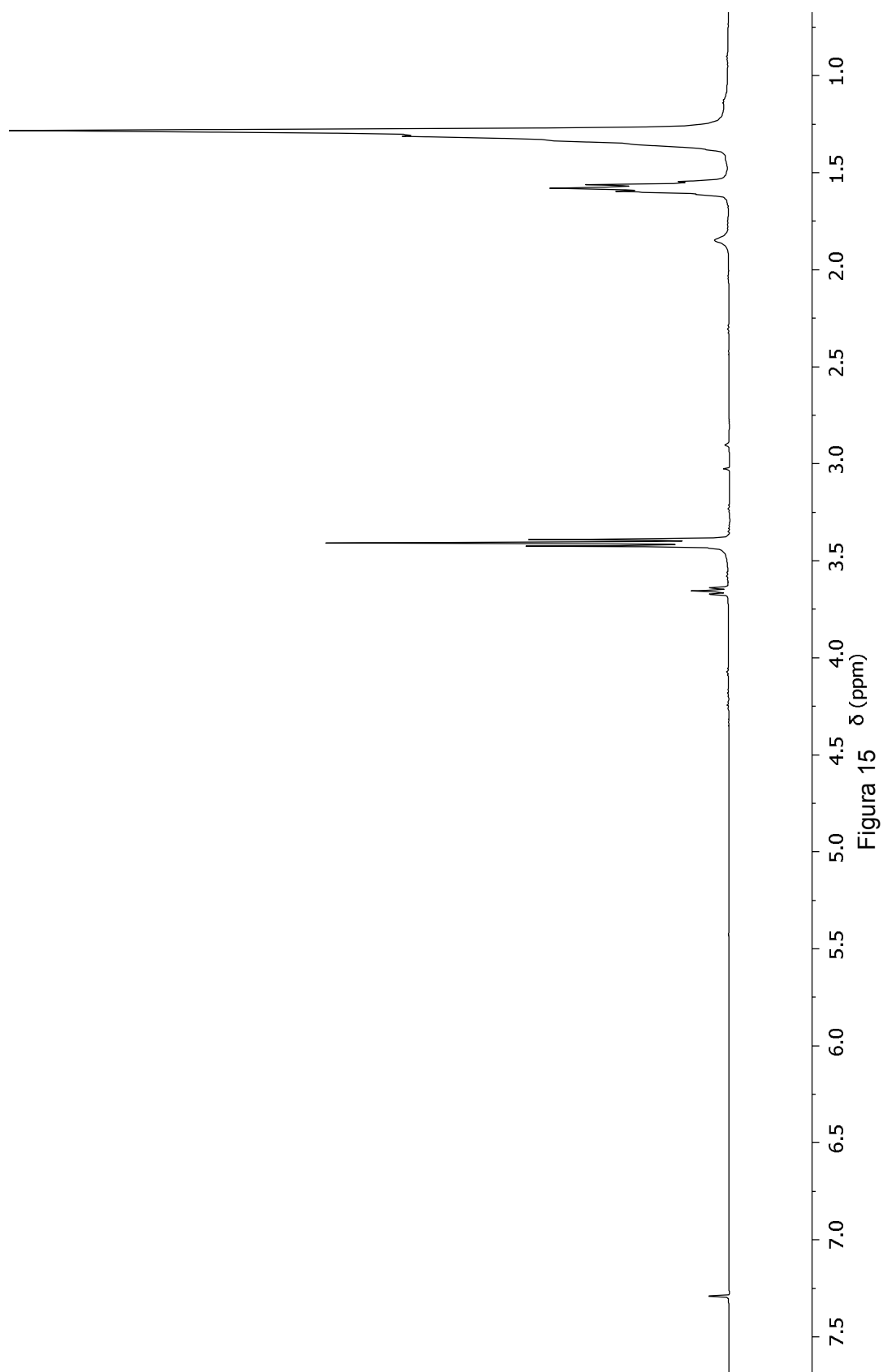


Figura 14



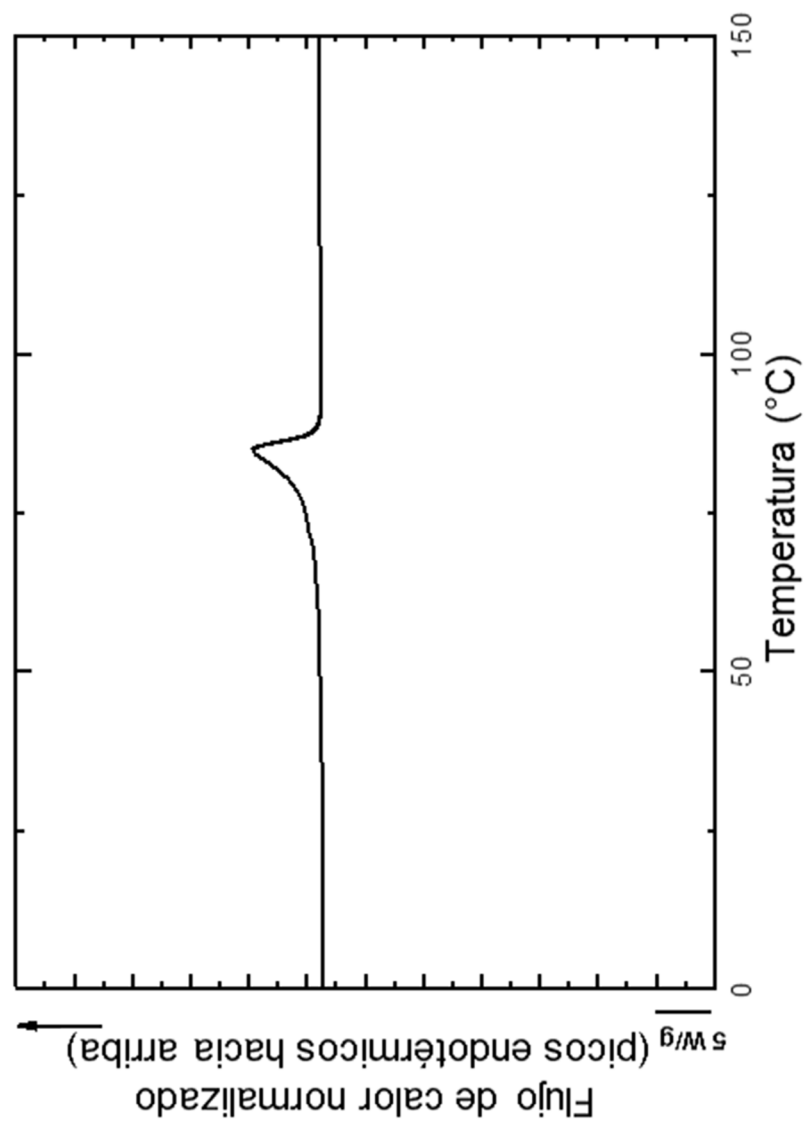


Figura 16

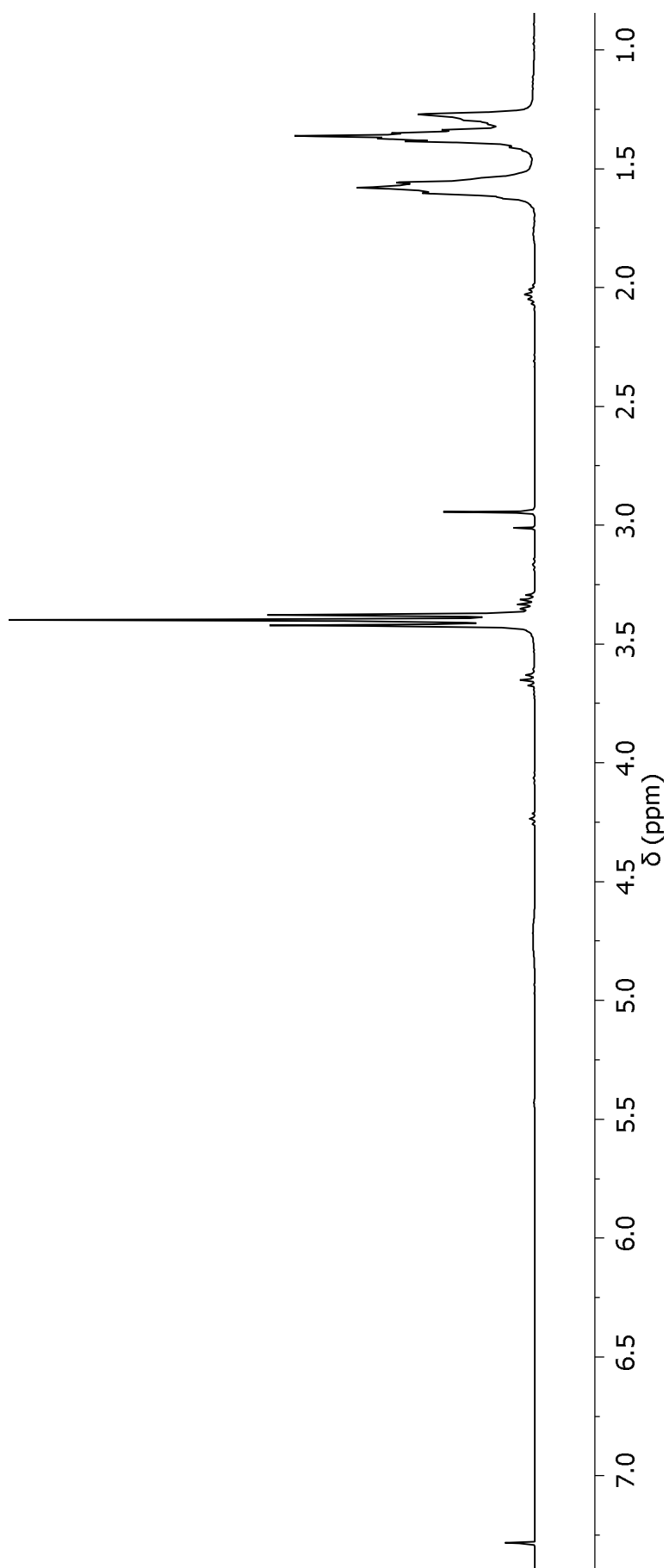


Figura 17

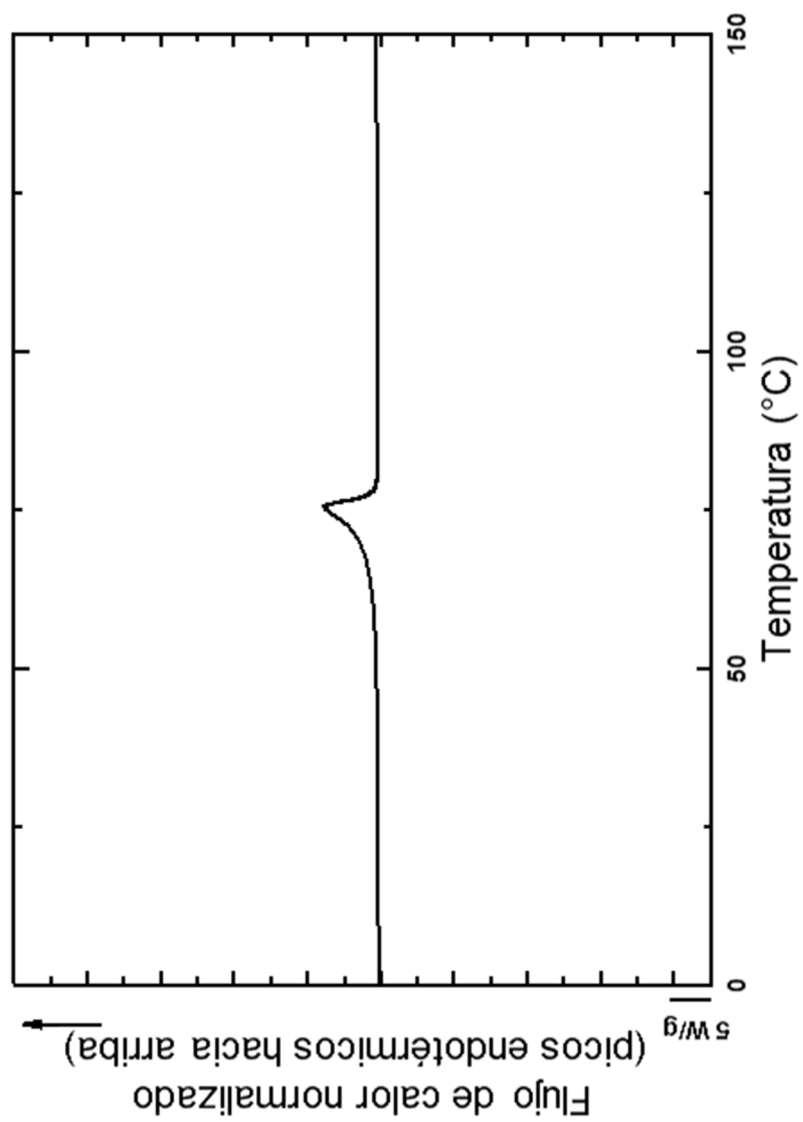


Figura 18

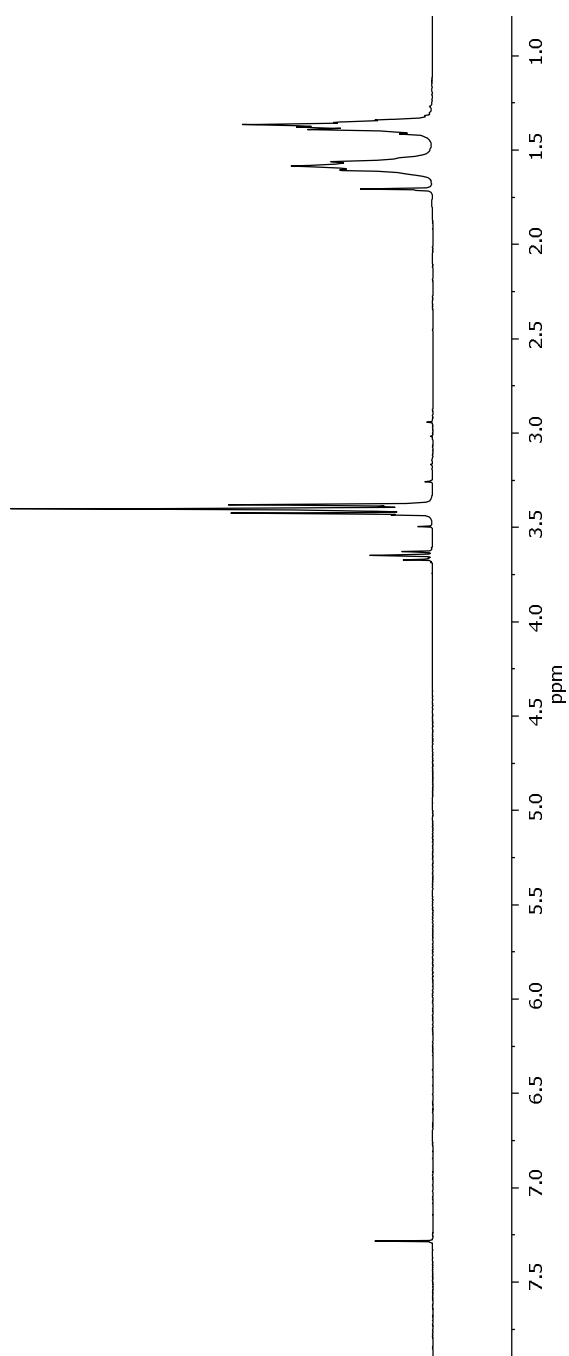


Figura 19

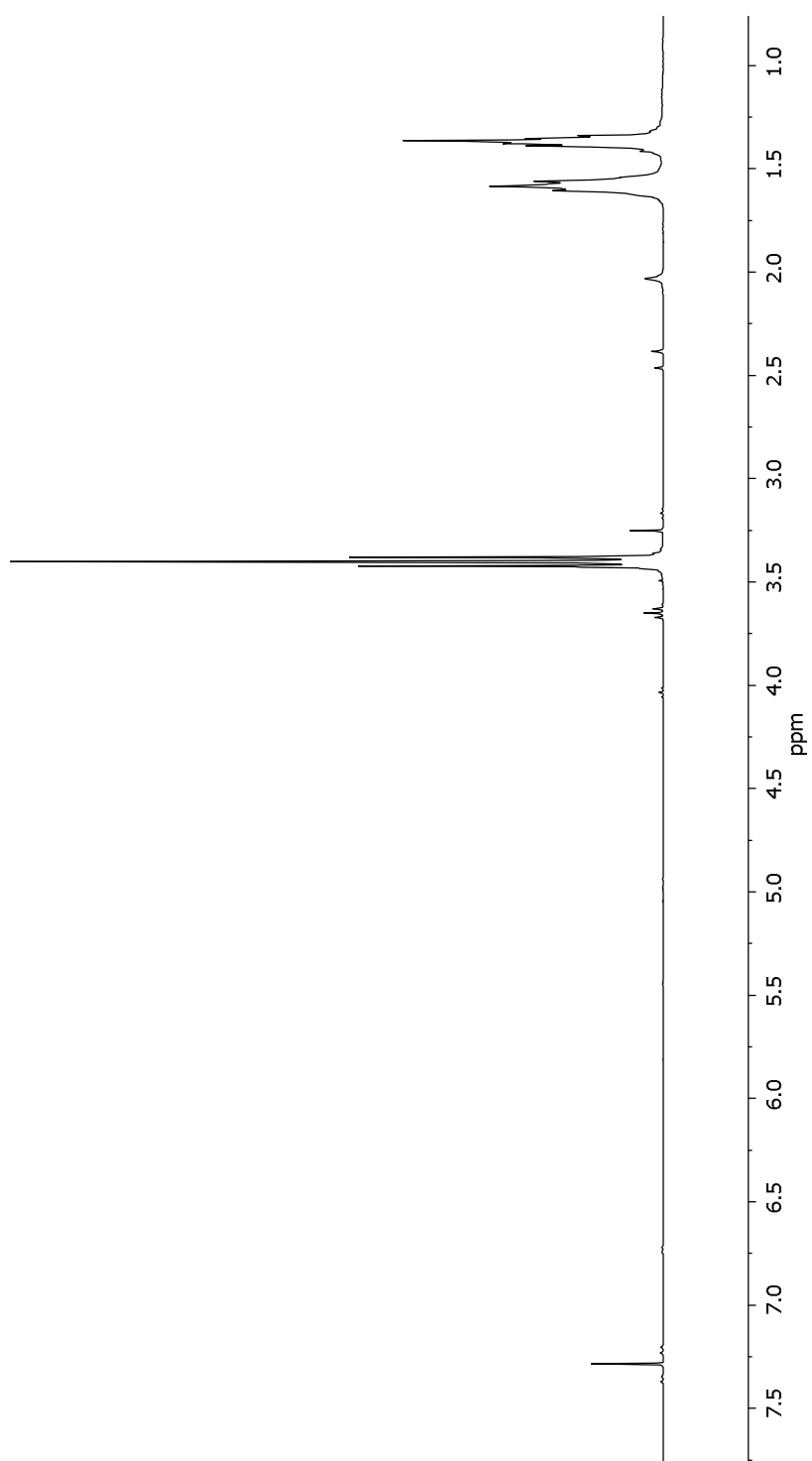


Figura 20

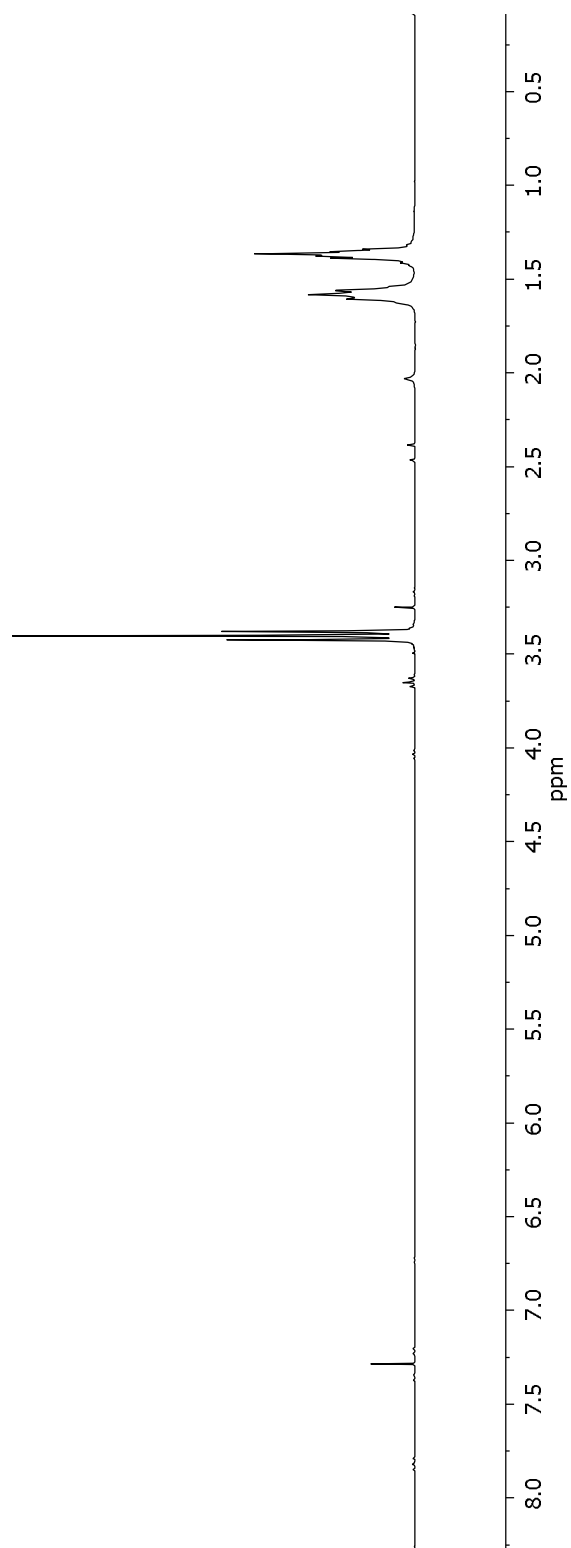


Figure 21

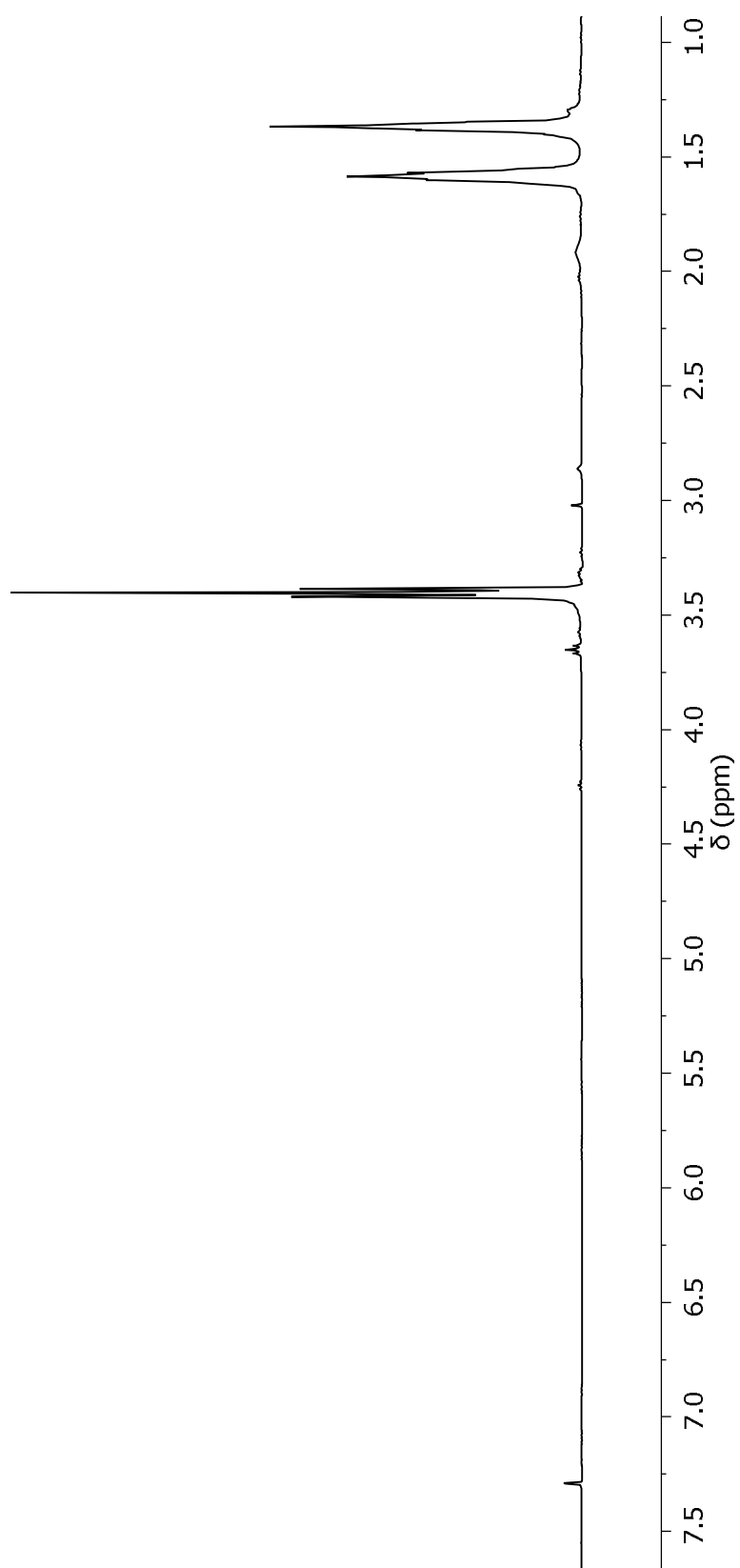
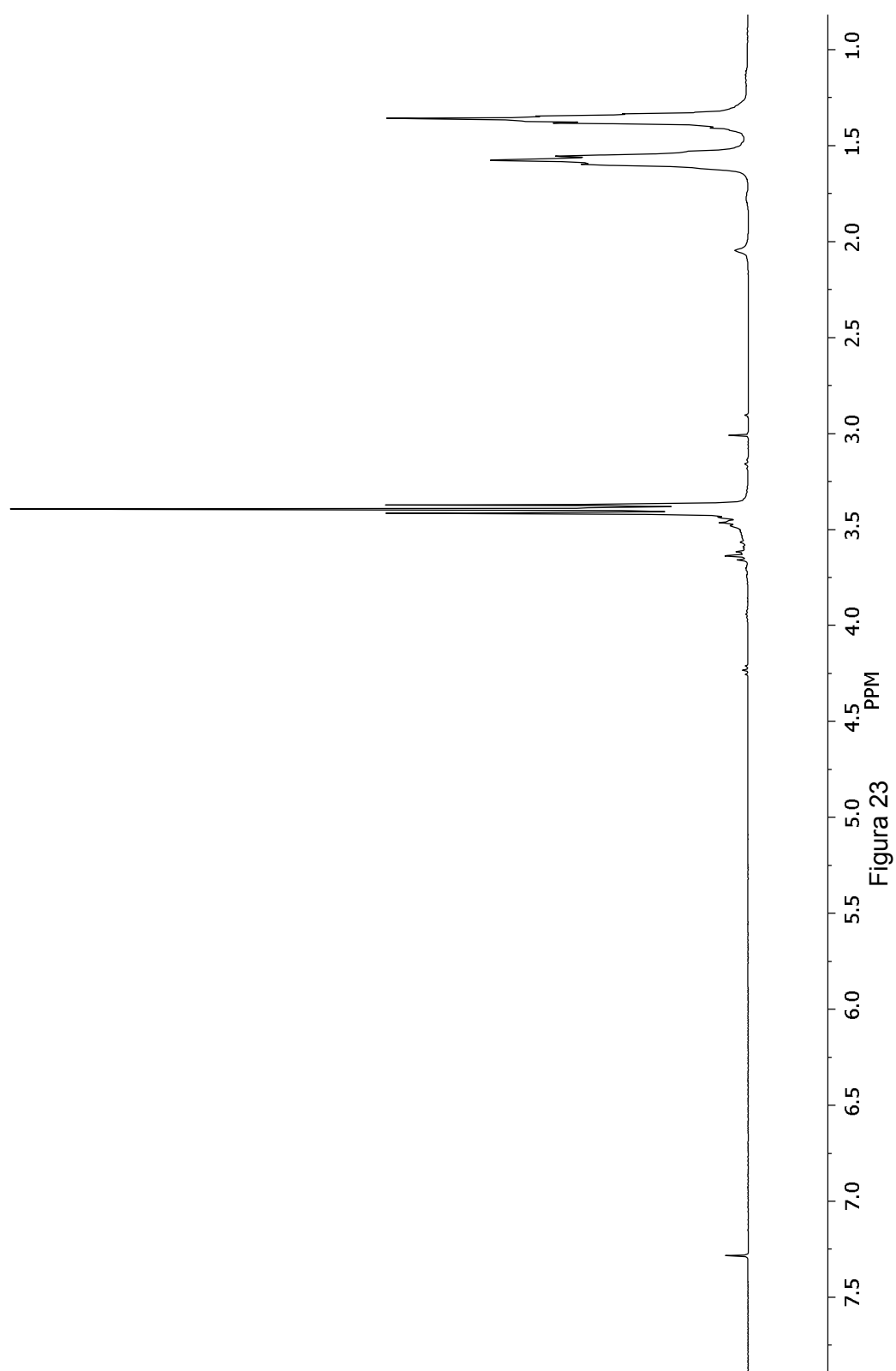


Figura 22



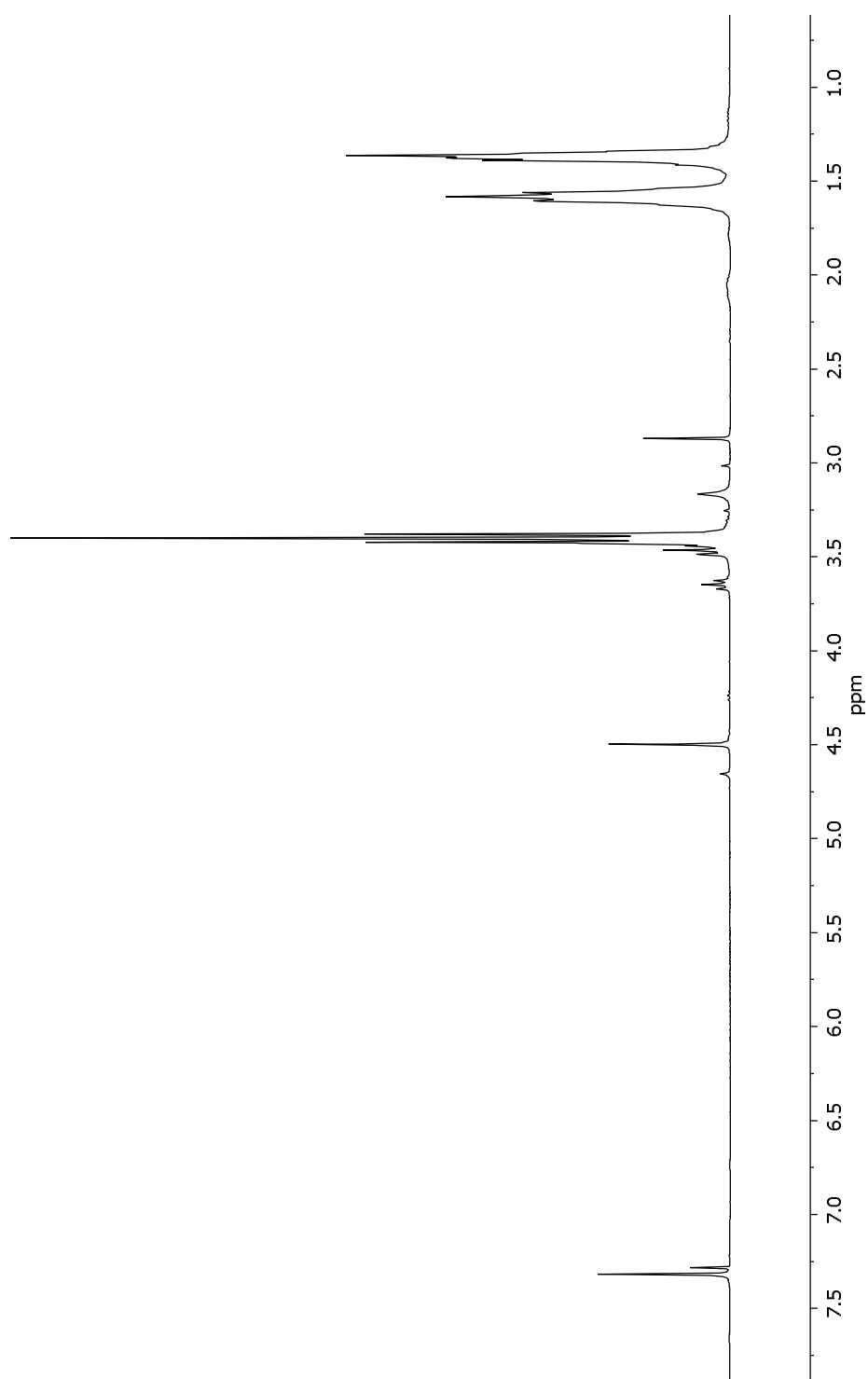


Figura 24



- ②① N.º solicitud: 201830462
②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.05.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C08G65/34** (2006.01)
B01J31/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ZHANG, S. et al. "Poly(oxyalkylene) synthesis in Brønsted Acid Ionic Liquids". Chemical Communications 2011, Volumen 47, Número 39, páginas 11092-11094. [Disponible en línea el 12.09.2011]. ISSN: 1359-7345; 1364-548X (en línea). DOI: 10.1039/c1cc14162g. Ver página 11092, resumen y columna 1, párrafo 3-columna 2, párrafo 3; página 11093, tabla 1; página 11094, tabla 2.	1-34
X	LIU, N. et al. "One-Pot Synthesis and PEGylation of Hyperbranched Polyacetals with a Degree of Branching of 100%". Macromolecules 2014, Volumen 47, Número 5, páginas 1532-1542. [Disponible en línea el 26.02.2014]. ISSN: 0024-9297; 1520-5835 (en línea). DOI: 10.1021/ma4026509. Ver página 1532, resumen; página 1533, tabla 1; página 1534, columna 2, párrafo 2; página 1537, esquema 2.	1, 14
X	XIA, Y. et al. "Base-to-Base Organocatalytic Approach for One-Pot Construction of Poly(ethylene oxide)-Based Macromolecular Structures". Macromolecules 2016, Volumen 49, Número 18, páginas 6817-6825. [Disponible en línea el 07.09.2016]. ISSN: 0024-9297; 1520-5835 (en línea). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01542. Ver página 6817, resumen; página 6817, introducción; página 6818, esquema 1; página 6819, tabla 1.	21-34
X	VIJAYAKRISHNA, K. et al. "Ionic Liquids as Solvents and/or Catalysts in Polymerization". En: Mecerreyes D. (eds). Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology. 2015, Capítulo 13, páginas 355-387. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-662-44903-5_13. ISBN: 978-3-662-44902-8; 978-3-662-44903-5 (en línea). Ver páginas 371-379; especialmente página 378, figura 13.13.	1-34

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.02.2019

Examinador
G. Esteban García

Página
1/3



- ②① N.º solicitud: 201830462
②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.05.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C08G65/34** (2006.01)
B01J31/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	OTTOU, W.N. et al. "Update and challenges in organo-mediated polymerization reactions". Progress in Polymer Science 2016, Volumen 56, páginas 64-115. [Disponible en línea el 14.12.2015]. ISSN: 0079-6700. < https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.12.001 >. [Recuperado el 12.02.2019]. Recuperado de: <URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967001500129X >. Ver páginas 95-101, apartado 7; especialmente página 101, esquema 61.	1, 14
A	US 2012/0184706 A1 (FRADET, A. et al.) 19.07.2012, párrafos [0001], [0043]-[0058].	1-34

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.02.2019

Examinador
G. Esteban García

Página
2/3

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, REGISTRY, CASREACT, CAPLUS, BIOSIS, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR