

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 500**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/06** (2010.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

**C07D 317/36** (2006.01)

**C08G 64/30** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/FR2013/053225**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102495**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13821883 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 2938594**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha$  prima alcoxilados**

30 Prioridad:

**26.12.2012 FR 1262796**

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

**24.03.2021**

73 Titular/es:

**CHRYSO (33.3%)  
19 Place de la Résistance  
92440 Issy-Les-Moulineaux, FR;  
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
TOULOUSE (33.3%) y  
INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE POUR  
L'AGRICULTURE, L'ALIMENTATION ET  
L'ENVIRONNEMENT (33.3%)**

72 Inventor/es:

**LEISING, FRÉDÉRIC y  
MOULOUNGUI, ZÉPHIRIN**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

**ES 2 813 500 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

Procedimiento de síntesis de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$  prima alcoxilados

5 **[0001]** La invención se refiere a un procedimiento de síntesis de nuevos compuestos, llamados ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados (alfa/alfa prima-alcoxilados), especialmente en forma de oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados. La invención se refiere también a los nuevos compuestos así obtenidos, a una composición que comprende al menos dicho nuevo éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados, así como a los usos de estos compuestos.

10

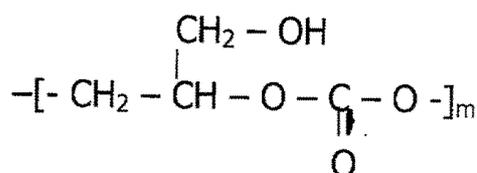
**[0002]** Se sabe que pueden producirse polímeros de altos pesos moleculares no alcoxilados a partir de carbonatos cíclicos de 6 miembros en presencia de iniciadores aniónicos tales como alcóxidos metálicos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}$ , carbonatos alcalinos, alquilos metálicos, alcoholatos metálicos).

15 **[0003]** Se conoce un procedimiento de polimerización catiónica de un carbonato cíclico de 6 miembros portador de un grupo alílico colgante relacionado con el ciclo-carbonato por un puente éter. Para contener un puente éter colgante, el monómero debe ser O-eterificado previamente con el fin de conservar el grupo éter O-alílico en el policarbonato resultante. La publicación «Synthesis, characterization and ring-opening polymerization of a novel six-membered cyclic carbonate bearing pendent allyl ether group» He F. y col., (2008), Polymer, 49, 1185-1190 describe un procedimiento de polimerización de un monómero ciclo-carbonato de glicerol de 6 miembros portador de un éter alílico, que conduce a polímeros de carbonato de glicerol  $\epsilon$ -aliloxilados. Este procedimiento no permite la obtención de carbonatos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados. En particular, si bien la apertura de un anillo de 6 miembros es relativamente sencilla, no sucede lo mismo con un anillo a 5 miembros.

25 **[0004]** Se conoce:

- a partir del documento EP 2 151 465 un procedimiento catalítico de polimerización de carbonato de trimetileno procedente de recursos renovables;
- a partir de Nedlova NA y col. (1994), Russian Journal of Organic Chemistry, 30, 599-603 y de Ezhova y col.; (2012), Petroleum chemistry, 50(20), 416-421, procedimientos de síntesis de compuestos de uretano;
- a partir del documento WO 2008/074450 compuestos nitrados inhibidores no peptídicos de la renina;
- a partir de Hu Y y col., (2001), Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 11, 173-176 y a partir del documento US 2004/0198991 carbonatos lineales de glicerol alcoxilados;
- a partir del documento FR 2 874 217 una composición que comprende especialmente poligliceroles de fórmula siguiente:

35



**[0005]** La revista general «Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers», Rokicki G., (2000), Prog. Polym. Sci., 25, pág. 259-342 refiere la polimerización del carbonato de etileno y del carbonato de propileno en presencia de un catalizador de transesterificación, a una temperatura respectivamente de 170°C y 180°C. Indica que la polimerización de los carbonatos cíclicos de glicerol de 5 miembros para formar compuestos poli(etileno carbonato) o poli(propileno carbonato) es termodinámicamente desfavorable y que esta polimerización se acompaña de una descarboxilación importante y de un desacoplamiento de  $\text{CO}_2$  correlacionado con la formación de poli(éter-carbonatos) que presentan una proporción de función carbonato como máximo igual al 50% en moles. Dicha polimerización necesita además productos de partida de origen petroquímico (carbonato de etileno y carbonato de propileno), un tiempo de reacción muy largo -especialmente de varios días-, y es incompatible con su explotación a escala industrial. Además, dicho procedimiento solo conduce a oligómeros de bajo peso molecular.

**[0006]** Por tanto, hasta ahora no es posible obtener ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados, especialmente en formas de oligómeros, en menos de 24 horas y en condiciones compatibles con una explotación a escala industrial.

**[0007]** La invención pretende paliar estos inconvenientes.

55 **[0008]** La invención pretende así proponer un procedimiento que permita obtener nuevos compuestos, llamados ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados que comprenden al menos un motivo resultante de la apertura del anillo de 5 miembros de un ciclocarbonato de glicerol en el que uno al menos de los carbonos  $\alpha/\alpha'$  del grupo procedente del glicerol forma un enlace éter-óxido covalente con un grupo orgánico que constituye, con respecto

al motivo procedente del carbonato de glicerol, una cadena lateral del tipo «alcoxi» (éter-óxido).

5 **[0009]** La invención pretende también en particular proponer dicho procedimiento susceptible de ser implementado en condiciones compatibles con una explotación a escala industrial, especialmente a temperatura moderada y con bajos tiempos de reacción -en particular en menos de 24 horas-, de forma simple y poco costosa, a partir de reactivos obtenidos de recursos naturales -especialmente de recursos vegetales- que son renovables.

10 **[0010]** La invención pretende también en particular proponer un procedimiento que permita obtener una composición orgánica de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados que sea directamente explotable.

**[0011]** La invención pretende también proponer dicho procedimiento que permita la inserción de grupos funcionales heteroatómicos -especialmente de grupos aminados u oxigenados- en ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados, especialmente en forma de oligómeros, durante su síntesis.

15 **[0012]** La invención pretende también proponer dicho procedimiento que permita la síntesis de nuevos ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados -especialmente en forma de oligómeros- de masa molecular controlada que puede ser variable. En particular, la invención pretende también proponer dicho procedimiento que permita la síntesis de nuevos ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados -especialmente en forma de oligómeros- que presentan una masa molar superior a 500 g/mol, especialmente superior a 1.000 g/mol.

20 **[0013]** En particular, la invención pretende proponer dicho procedimiento de síntesis que permita la valoración de un recurso vegetal tal como el glicerol que constituye un coproducto abundante y disponible procedente de la fabricación de biodiésel. La invención pretende también proponer dicho procedimiento que no necesite el uso de un ciclo-carbonato de origen petroquímico (tal como etiloxi-ciclocarbonato de glicerol o propiloxi-ciclocarbonato de glicerol). La invención pretende también proponer dicho procedimiento de síntesis que no necesite el uso de un disolvente hidrocarbonado procedente de un recurso fósil, tóxico para el medio ambiente y para la salud humana y no renovable.

30 **[0014]** La invención pretende también proponer oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados

**[0015]** La invención pretende en particular proponer oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados que presenten por una parte una resistencia química -especialmente una resistencia a la hidrólisis- que esté mejorada, pero que por otra parte sean biodegradables en particular por vía enzimática.

35 **[0016]** La invención pretende también en particular proponer oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados que permitan modular las propiedades reológicas de una composición que los contiene.

40 **[0017]** En particular, la invención pretende también proponer oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados que presente al menos una cadena lateral orgánica de polaridad sustancialmente próxima a la polaridad de un enlace C-C entre dos átomos de carbono  $sp^3$ .

45 **[0018]** La invención pretende también en particular proponer oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados de baja polaridad pero que presenten sin embargo extremos terminales de cadena principal adaptados para aumentar su afinidad con una superficie -especialmente una superficie metálica-.

**[0019]** La invención pretende también en particular proponer oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados que puedan obtenerse a partir de recursos naturales y renovables y que puedan ser calificados de «origen biológico».

50 **[0020]** En todo el texto, se designa por:

- «carbono  $\alpha$ » y/o «carbono  $\alpha'$ » de un derivado del glicerol, siendo los dos átomos de carbono portadores de dos átomos de hidrógeno y por «carbono  $\beta$ » de un derivado del glicerol, el átomo de carbono que es portador de un

55 único átomo de hidrógeno;

- «éster carbónico lineal de glicerol»: cualquier compuesto que puede obtenerse por apertura del ciclo-carbonato de un ciclo-carbonato de glicerol;

60 - «cadena principal» de un éster carbónico lineal de glicerol alcoxilado, el conjunto de átomos más elevado de los átomos del éster carbónico lineal de glicerol alcoxilado que están enlazados linealmente entre sí y que comprenden al menos uno de los átomos de carbono  $\alpha$  y/o  $\alpha'$  del glicerol y los átomos de carbono  $\beta$  del glicerol;

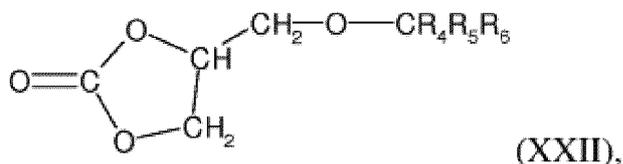
- «cadena lateral» de un éster carbónico lineal de glicerol alcoxilado, el conjunto de átomos enlazados linealmente unos con otros por enlaces covalentes, siendo dicho conjunto de átomos distinto de la cadena principal y enlazado a dicha cadena principal por un grupo éter-óxido  $-CH_2-O-$ .

65 **[0021]** La invención se refiere así a un procedimiento de síntesis de nuevos ésteres carbónicos lineales de

glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados -especialmente en forma de oligómeros- en el que se pone en contacto:

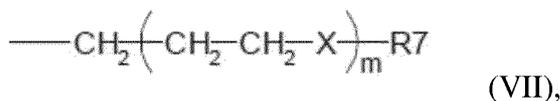
i. una cantidad de al menos un precursor elegido entre el grupo formado por ciclo-carbonatos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (XXII) siguiente:

5



en la que

- 10
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son hidrógenos, o
  - R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógenos y R<sub>6</sub> es un grupo alquilo o amino-alquilo que presenta de 1 a 5 átomos de carbono, o
  - R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se eligen entre el grupo formado por hidrógeno y grupos orgánicos de fórmula general (VII) siguiente:



en la que:

15

- R<sub>7</sub> se elige entre el grupo formado por un H y un grupo hidrocarbonado que presenta de 1 a 6 átomos de carbono;
- m es un número entero comprendido entre 0 y 10 incluidos los extremos, y;
- X se elige entre -O- y -NH-, y;

20

ii. una cantidad de al menos un catalizador elegido entre el grupo formado por óxidos metálicos, alcóxidos metálicos, ácidos de Lewis, catalizadores organometálicos y bases minerales;

iii. una cantidad de al menos un iniciador orgánico elegido entre el grupo formado por alcoholes, polioles y aminoalcoholes;

25

a una temperatura de reacción inferior a 220°C, especialmente comprendida entre 100°C y 220°C, en particular comprendida entre 150°C y 220°C -más en particular comprendida entre 140°C y 200°C, preferentemente sustancialmente del orden de 180°C- caracterizado porque en una primera etapa, se mezclan y se calientan el o los precursores, el o los catalizadores y el o los iniciadores orgánicos en un reactor cerrado estanco a los gases de forma que alcancen la temperatura de reacción y una presión, llamada presión autógena, superior a la presión atmosférica en el reactor cerrado, y después, a la temperatura de reacción, en una segunda etapa, se realiza una fuga de composición gaseosa de forma que disminuya la presión en el reactor y se mantiene la temperatura de reacción en el reactor durante un tiempo superior a 5 minutos.

35 **[0022]**

La invención se refiere así a un procedimiento de síntesis de nuevos ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados -especialmente en forma de un oligómero de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado- por apertura catalítica del anillo de cinco miembros de un precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado y oligomerización en presencia de un catalizador -por ejemplo de un catalizador de Lewis o de transesterificación- y de un iniciador orgánico que puede ser monofuncional o polifuncional.

40

**[0023]**

De forma totalmente inesperada, se demuestra que el tratamiento de un precursor elegido entre el grupo formado por ciclo-carbonatos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (XXII) en presencia a la vez de un catalizador y de un iniciador orgánico, basta para permitir la apertura del anillo del ciclo-carbonato de cinco miembros a una temperatura de reacción inferior a 220°C, y la obtención de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados -especialmente en forma de oligómeros- sin pérdida total de los grupos carbonatos. Una explicación posible de este fenómeno sorprendente sería que el catalizador permitiría la apertura catalítica del anillo de un primer precursor por el iniciador orgánico, y después de forma sinérgica un ataque del iniciador así formado en un segundo precursor que conduce a una oligomerización:

50

- bien por un ataque nucleófilo privilegiado de un hidroxilo del iniciador orgánico en el carbono del carbonilo del precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) que conduce a la formación de un éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado,
- bien por un ataque nucleófilo minoritario de un hidroxilo del iniciador orgánico en uno de los átomos de carbono

del anillo del precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) que conduce a la formación irreversible de un grupo éter por descarbonatación espontánea y a la liberación de un grupo hidroxilo.

- [0024]** Los autores de la invención han descubierto que es posible realizar la síntesis de dicho éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado en un tiempo reducido -especialmente del orden de 2 horas- poniendo en contacto en un reactor un precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII), un catalizador y un iniciador orgánico a una temperatura de reacción inferior a 220°C y bajo presión, llamada presión autógena, generada por el calentamiento de la mezcla de reacción en el reactor herméticamente cerrado.
- 5
- [0025]** Ventajosamente, cuando la mezcla alcanza la temperatura de reacción, se abre el reactor y se equilibra la presión interna del reactor con la presión atmosférica.
- 10
- [0026]** Los autores de la invención han observado que la puesta en sobrepresión del reactor que contiene la mezcla forma de cada precursor, de cada catalizador y de cada iniciador orgánico no provoca la descomposición del precursor en glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado y en dióxido de carbono, sino que al contrario permite una apertura del anillo del ciclo-carbonato precursor y una oligomerización del precursor inducida por el iniciador orgánico y la formación de un nuevo éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado.
- 15
- [0027]** En un procedimiento según la invención, se calienta la composición formada en el reactor herméticamente cerrado hasta una temperatura de reacción inferior a 220°C. El calentamiento de la composición en el reactor herméticamente cerrado genera una presión, llamada presión autógena. Cuando se alcanza la temperatura de reacción, se realiza una fuga de composición gaseosa en el reactor de forma que disminuya la presión en el reactor. A continuación, se favorece la formación de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados -especialmente en forma de oligómeros- que responden a la fórmula (VI) indicada a continuación y en la que x es igual a 1.
- 20
- [0028]** Ventajosamente y según la invención, cuando la mezcla formada alcanza la temperatura de reacción, se abre el reactor de forma que disminuya la presión interna del reactor. Para ello:
- 25
- se realiza una fuga de composición gaseosa del reactor de forma que se ajuste la presión de dicho reactor a un valor de presión comprendida entre el valor de la presión atmosférica y un valor de presión, llamada presión autógena, alcanzado en el reactor cerrado a la temperatura de reacción, y;
  - se mantiene la temperatura de reacción durante un tiempo adaptada para permitir una polimerización de al menos una parte de la cantidad de precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) y la formación de oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados.
- 30
- [0029]** Cuando la mezcla de reacción ha alcanzado la temperatura de reacción, se libera una válvula de descompresión del reactor de forma que la mezcla de reacción se coloca sustancialmente a la presión atmosférica y la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reacción.
- 35
- [0030]** Ventajosamente y según la invención, se mantiene el calentamiento de la composición en el reactor durante un tiempo de reacción comprendido entre 1 hora y 24 horas a la presión atmosférica, en particular comprendido entre 1 hora y 6 horas, preferentemente del orden de 2 horas.
- 40
- [0031]** Ventajosamente, se realiza la síntesis en un reactor estanco a los gases de manera que se controle la descarboxilación y la retención de CO<sub>2</sub> en el oligómero por medio del control de la temperatura máxima de reacción (por ejemplo 170°C) y de la presión máxima (del orden de 3 bares). El oligómero alterna en la cadena principal grupos propileno carbonato lineales y grupos propileno portadores de motivos metilo O-alcoxilados que forman cadenas laterales. La conservación del CO<sub>2</sub> en el oligómero es del orden 30-50% en moles.
- 45
- [0032]** De forma totalmente sorprendente se revela que el tratamiento de un precursor elegido entre el grupo formado por ciclo-carbonatos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (XXII) en presencia a la vez de un catalizador y de un iniciador orgánico, y en el que se modula la presión autógena en el interior del reactor conduce preferentemente de manera selectiva a un heterooligómero que comprende motivos de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados (x = 1 en la fórmula (VI) indicada a continuación) y motivos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado (x = 0 en la fórmula (VI) indicada a continuación).
- 50
- [0033]** Ventajosamente, durante la segunda etapa se mantiene la temperatura de reacción durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 6 horas.
- 55
- [0034]** Ventajosamente, el iniciador orgánico es un iniciador orgánico nucleófilo adaptado para permitir un ataque nucleófilo del precursor y la formación de oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados que presentan un extremo terminal funcionalizado -especialmente extremo terminal aminado-.
- 60
- [0035]** Ventajosamente y según la invención, al menos un iniciador orgánico es un poliol. Ventajosamente y según la invención, al menos un iniciador orgánico es glicerol. Ventajosamente, la elección del glicerol como iniciador

orgánico permite obtener un éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado que es «de origen biológico».

**[0036]** Ventajosamente y según la invención, el iniciador orgánico se elige entre el grupo formado por grupos orgánicos alifáticos, es decir, que no presenta grupo aromático (hidrocarbonado o heterocíclico).

5

**[0037]** Ventajosamente y según la invención, al menos un iniciador orgánico se elige entre el grupo formado por aminoalcoholes que presentan al menos una amina elegida entre el grupo formado por aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias.

10 **[0038]** Ventajosamente y según la invención, al menos un iniciador orgánico es trietanolamina. Así se elige trietanolamina a modo de iniciador orgánico que comprende una amina terciaria.

**[0039]** Ventajosamente y según la invención, al menos un iniciador orgánico se elige entre el grupo formado por aminoalcoholes que presentan una cadena principal que comprende de 2 a 10 átomos de carbono -especialmente  
15  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_z\text{-OH}$ , en la que z es un número entero comprendido entre 2 y 10, por ejemplo, etanolamina ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ )-.

**[0040]** Ventajosamente y según la invención, al menos un iniciador orgánico se elige entre el grupo formado por 1-amino-1-ciclopentanometanol, 4-aminociclohexanol, amino-1-butanol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-1-fenil-1,3-  
20 propanodiol, 3-amino-3-fenilpropan-1-ol y 2-amino-3-fenil-1-propan-1-ol.

**[0041]** Ventajosamente, el iniciador orgánico está adaptado para poder reaccionar con el precursor en el medio de reacción líquido a la temperatura de reacción. En particular, ventajosamente y según la invención, el iniciador orgánico presenta una temperatura de ebullición suficientemente elevada y adaptada para permitir una reacción de  
25 cebado con el precursor a la temperatura de reacción.

**[0042]** La elección del precursor  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado y del iniciador orgánico puesto en presencia del catalizador bajo presión autógena permite obtener un éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado, especialmente un oligómero de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado que presenta una proporción molar de grupo éster carbónico de  
30 glicerol con respecto al número total de monómero comprendido entre el 30% y el 50%.

**[0043]** La combinación de la temperatura máxima de reacción inferior a 220°C y una presión superior o igual a la presión atmosférica, especialmente una presión comprendida entre 1.000 y 5.000 hPa, en particular del orden de 3.000 hPa son condiciones de la apertura del anillo del precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado y de  
35 conservación al menos parcial del grupo carbonato en el oligómero de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado. El tandem precursor/iniciador orgánico augura la puesta en contacto del precursor con el iniciador orgánico. El catalizador completa el conjunto del sistema de reacción.

**[0044]** Ventajosamente y según la invención, se elige un catalizador entre el grupo formado por sales metálicas  
40 -especialmente ácidos de Lewis del tipo sulfato metálico, en particular sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ )- de los sulfatos soportados en resina catiónica y sales organometálicas, por ejemplo, carboxilatos de zinc -especialmente estearato de zinc ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO)}_2\text{Zn}$ )-, carboxilatos de estaño -especialmente estearato de estaño- y carboxilatos de zirconio -especialmente estearato de zirconio-. Dicha sal metálica a modo de catalizador es apta para formar un complejo entre el metal del catalizador y el átomo de oxígeno del carbonilo del precursor.

45

**[0045]** Ventajosamente y según la invención, al menos un catalizador se elige entre el grupo formado por sulfato de zinc y estearato de zinc.

**[0046]** Como variante, ventajosamente y según la invención, se elige un catalizador entre el grupo formado por  
50 óxidos metálicos -por ejemplo, óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )-.

**[0047]** Como variante, ventajosamente y según la invención, se elige un catalizador entre el grupo formado por alcóxidos metálicos. Ventajosamente, se elige un catalizador entre el grupo formado por  $\text{Ti(OR)}_4$  y  $\text{Zr(OR)}_4$  en los que R es un alquilo.

55

**[0048]** Como variante, ventajosamente y según la invención, se elige un catalizador entre el grupo formado por acetilacetatos metálicos, por ejemplo, acetilacetato de aluminio.

**[0049]** Como variante, ventajosamente y según la invención, se elige un catalizador entre el grupo formado por  
60 alquilos metálicos, por ejemplo ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ )<sub>2</sub>Zn a modo de catalizador organometálico.

**[0050]** Como variante, ventajosamente y según la invención, se elige un catalizador entre el grupo formado por bases minerales, por ejemplo, carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de bario (BaOH). Dicha base mineral usada a modo de catalizador en un  
65 procedimiento según la invención permite la formación de un iniciador orgánico nucleófilo -especialmente de un

alcoholato- apto para reaccionar con el ciclo-carbonato del precursor y para formar por descarboxilación un enlace éter. En particular, se elige dicho catalizador entre el grupo formado por bases minerales aptas para aumentar la nucleofilia del iniciador orgánico, especialmente para formar un heterooligómero de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado que comprende al menos un motivo glicerol no carbonatado.

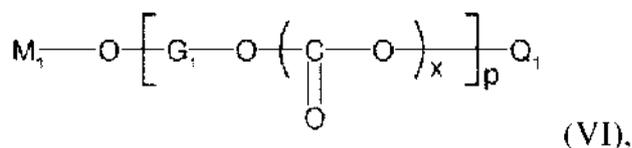
5 [0051] Ventajosamente, se elige el catalizador entre el grupo formado por catalizadores homogéneos. Ventajosamente, es también posible elegir el catalizador entre el grupo formado por catalizadores heterogéneos.

10 [0052] Como variante, ventajosamente y según la invención, se elige un catalizador organometálico.

[0053] Según los heteroátomos constitutivos del iniciador orgánico, se introducen en el oligómero elementos heteroatómicos -especialmente nitrógeno y oxígeno-.

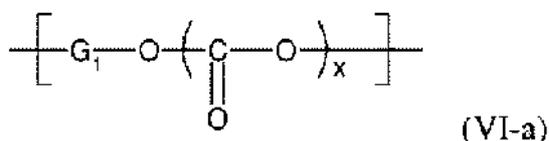
15 [0054] Ventajosamente y según la invención, la razón molar entre la cantidad inicial del precursor y la cantidad inicial del iniciador orgánico en el reactor está comprendida entre 3 y 10, especialmente comprendida entre 4 y 6. Dicha razón molar está adaptada para permitir un rendimiento de conversión del precursor comprendido entre sustancialmente el 20% y sustancialmente el 80%.

20 [0055] La invención se refiere igualmente a los compuestos de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (VI) general siguiente:

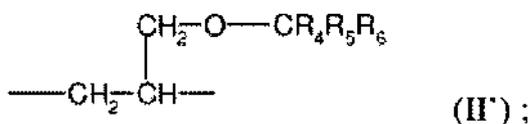


en la que:

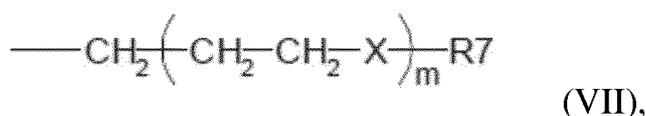
- 25
- p es un número entero superior a 1 y diferente de 1 e inferior a 500, y;
  - x es un número entero igual a 0 o a 1 que puede variar en la fórmula (VI) según cada grupo de fórmula (VI-a):



- 30 de manera que x no siempre es nulo, y;
- $M_1$  se elige entre el grupo formado por hidrógeno (H), y;
  - $Q_1$  representa un grupo orgánico que comprende como máximo 10 átomos de carbono y elegido entre los grupos hidrocarbonados alifáticos, los grupos hidrocarbonados aminados y los grupos hidrocarbonados aminados oxigenados, y;
  - $G_1$  es un grupo propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (II') general siguiente:
- 35



- 40 en la que:
- $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son hidrógenos, o
  - $R_4$  y  $R_5$  son hidrógenos y  $R_6$  es un grupo alquilo o amino-alquilo que presenta de 1 a 5 átomos de carbono, o
  - $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  se eligen entre el grupo formado por hidrógeno y grupos orgánicos de fórmula general (VII) siguiente:
- 45



en la que:

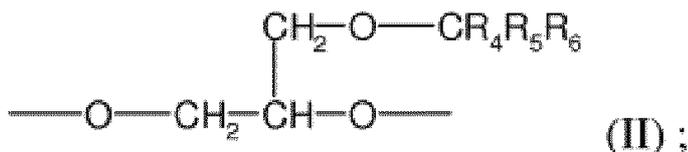
- R<sub>7</sub> se elige entre el grupo formado por un H y un grupo hidrocarbonado que presenta de 1 a 6 átomos de carbono;
- m es un número entero comprendido entre 0 y 10 incluidos los extremos, y;
- X se elige entre -O- y -NH-.

5

**[0056]** La invención se refiere así a ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados en forma de oligómeros de fórmula general (VI) que comprenden al menos un grupo de átomos elegido entre los grupos propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (II') y en los que uno de los carbonos  $\alpha$  o  $\alpha'$  del glicerol del grupo propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (II) está en enlace éter-óxido covalente con un grupo orgánico -especialmente con un grupo hidrocarbonado-. Los compuestos según la invención son así ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (VI) en forma de oligómeros. En estos compuestos, el grupo alcoxi está ligado al grupo propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (II') por el átomo de oxígeno de uno de los hidroxilos primarios del grupo propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (II') y forma una cadena lateral de dicho éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (VI).

15 **[0057]** Ventajosamente, el enlace éter-óxido entre la cadena principal y cada cadena lateral de un éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (VI) según la invención presenta una polaridad reducida con respecto a un enlace éster. Por ejemplo, el momento dipolar del éter etílico del carbonato de glicerol es de 4,36 Debye mientras que el momento dipolar del acetato de carbonato de glicerol es de 6,19 Debye.

20 **[0058]** Los ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (VI) según la invención son oligómeros sintéticos obtenidos a partir de un recurso natural renovable. Dichos oligómeros presentan al menos dos grupos  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (II) siguiente:



25 Los dos grupos  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (II) están ligados entre sí por un enlace éter (-O-) o por un enlace di-éster carbónico (-O-CO-O-).

**[0059]** Estos oligómeros están formados por una cadena principal que comprende un encadenamiento de grupos propílicos  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados carbonatados. Presentan propiedades de viscosidad, tixotropía y polaridad que pueden variar y ajustarse según las necesidades y las aplicaciones.

**[0060]** La invención se extiende en particular a oligómeros según la fórmula (VI) que comprenden entre  $p=2$  y  $p=50$  grupos G<sub>1</sub> propílicos  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (II'). Los ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados según la invención pueden también ser polímeros que comprenden más de 50 -ventajosamente entre 50 y 500, preferentemente entre 50 y 100- grupos G<sub>1</sub> propílicos  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (II').

**[0061]** La invención se refiere ventajosamente más en particular a oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados que comprenden entre 2 y 10 grupos G<sub>1</sub> propílicos  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (II').

40 **[0062]** Ventajosamente y según la invención Q<sub>1</sub> representa el grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> en los ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (V) o de fórmula (VI). Ventajosamente Q<sub>3</sub> representa el grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> en los ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (VIII) o de fórmula (IX).

**[0063]** Ventajosamente y según la invención, los grupos R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son hidrógenos (H). Cada grupo G<sub>1</sub> de los compuestos de fórmula (VI) es entonces un grupo  $\alpha/\alpha'$ -metoxilado.

**[0064]** Según ciertas realizaciones particulares y ventajosas de compuestos según la invención, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógenos (H) y R<sub>6</sub> es un grupo alquilo que presenta de 1 a 5 átomos de carbono.

50 **[0065]** Según otras realizaciones particulares y ventajosas de compuestos según la invención, los grupos R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógenos (H) y el grupo R<sub>6</sub> es un metilo. Cada grupo G<sub>1</sub> de compuestos de fórmula (VI) es entonces un grupo  $\alpha/\alpha'$ -etoxilado.

**[0066]** Según otras realizaciones particulares y ventajosas de compuestos según la invención, los grupos R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógenos (H) y el grupo R<sub>6</sub> es un etilo. Cada grupo G<sub>1</sub> de compuestos de fórmula (VI) es así un grupo propílico  $\alpha/\alpha'$ -propoxilado.

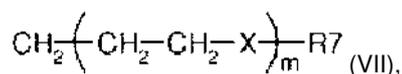
**[0067]** Según otras realizaciones particulares y ventajosas de compuestos según la invención, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son

hidrógenos (H) y R<sub>6</sub> es un grupo hidrocarbonado aminado, especialmente un grupo hidrocarbonado aminado alifático o un grupo hidrocarbonado aminado aromático. En particular, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógenos (H) y R<sub>6</sub> es un grupo aminoalquilo que presenta de 1 a 5 átomos de carbono.

5 **[0068]** Según otras realizaciones particulares y ventajosas de compuestos, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógenos (H) y R<sub>6</sub> es un grupo metilamina de fórmula: -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.

**[0069]** Ventajosamente y según la invención, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se eligen entre el grupo formado por hidrógeno (H) y grupos orgánicos de fórmula general (VII) siguiente:

10



en la que:

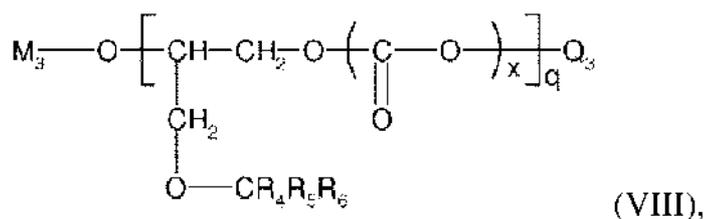
- 15
- R<sub>7</sub> se elige entre el grupo formado por un H y un grupo hidrocarbonado que presenta de 1 a 6 átomos de carbono;
  - m es un número entero comprendido entre 0 y 10 incluidos los extremos, y;
  - X se elige entre -O- y -NH-.

**[0070]** Los ésteres carbónicos lineales de glicerol α/α'-alcoxilados según la invención de acuerdo con la fórmula (VI) pueden presentar al menos una cadena lateral que presenta al menos un átomo o grupo de átomos elegido entre un átomo de oxígeno (-O-), una amina secundaria (-NH-) y una amina terciaria.

20

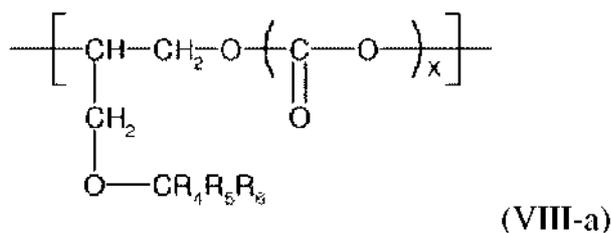
**[0071]** La invención se refiere más en particular a los ésteres carbónicos lineales de glicerol α/α'-alcoxilados en forma de oligómeros según la fórmula general (VIII) siguiente:

25



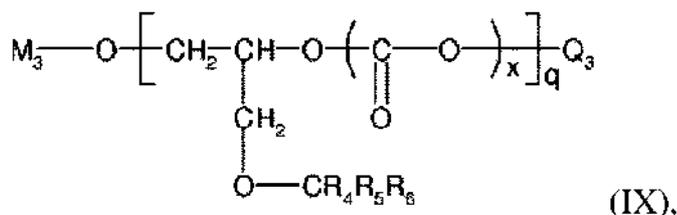
en la que:

- 30
- q es un número entero superior a 1 e inferior a 500, y;
  - x es un número entero igual a 0 o a 1 que puede variar en la fórmula (VIII) según cada grupo (VIII-a):



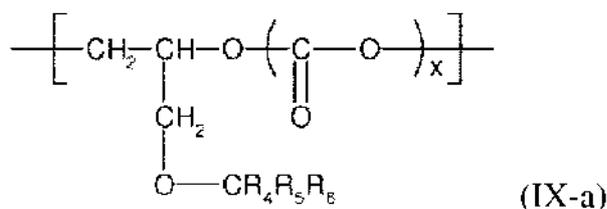
- 35
- de manera que x no siempre es nulo, y;
  - M<sub>3</sub> es hidrógeno (H), y;
  - Q<sub>3</sub> representa un grupo orgánico que comprende como máximo 10 átomos de carbono y elegido entre grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados aminados y grupos hidrocarbonados aminados oxigenados.

40 **[0072]** La invención se refiere más en particular a los ésteres carbónicos lineales de glicerol α/α'-alcoxilados en forma de oligómeros según la fórmula general (IX) siguiente:



en la que;

- 5 - q es un número entero superior a 1 e inferior a 500, y;  
 - x es un número entero igual a 0 o a 1 que puede variar en la fórmula (IX) según cada grupo de fórmula (IX-a):



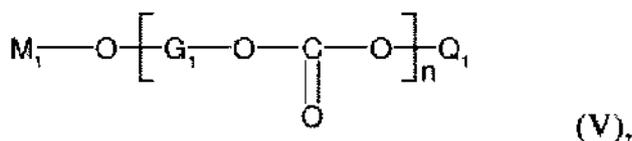
- 10 de manera que x no siempre es nulo, y;  
 - M<sub>3</sub> se elige entre el grupo formado por hidrógeno (H), y;  
 - Q<sub>3</sub> representa un grupo orgánico que comprende como máximo 10 átomos de carbono y elegido entre grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados aminados y grupos hidrocarbonados aminados oxigenados. En particular, como q es superior a 1, estos compuestos son oligómeros.

15 **[0073]** Un oligómero de éster carbónico lineal de glicerol α/α'-alcoxilado según la invención comprende al menos un primer grupo α/α'-alcoxilado de fórmula (II) en el que:

- 20 - el átomo de oxígeno de uno de los carbonos (α, α') del primer grupo glicerol α/α'-alcoxilado de fórmula (II) está acoplado en un enlace éter-óxido con un grupo orgánico de fórmula general -CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, y;  
 - el átomo de oxígeno del otro carbono (α, α') del primer grupo α/α'-alcoxilado de fórmula (II) y el átomo de oxígeno del carbono (β) del primer grupo α/α'-alcoxilado de fórmula (II) están acoplados uno en un enlace con un grupo diéster carbónico (-O-CO-O-) o en un enlace éter (-O-) con un segundo grupo α/α'-alcoxilado de fórmula (II), y el otro en un enlace éter con un grupo de átomos de fórmula M<sub>1</sub>-O- o M<sub>3</sub>-O-.

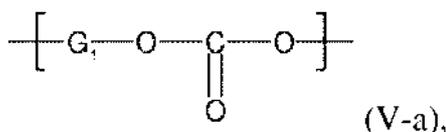
25 **[0074]** Ventajosamente, los ésteres carbónicos lineales de glicerol α/α'-alcoxilados según la invención presentan por análisis de espectrometría de infrarrojo una banda de vibración comprendida entre 1.730 cm<sup>-1</sup> y 1.750 cm<sup>-1</sup>.

30 **[0075]** Los ésteres carbónicos lineales de glicerol α/α'-alcoxilados según una primera variante de la invención son homooligómeros de ésteres carbónicos de glicerol α/α'-alcoxilados de fórmula (V) general siguiente:



35 en la que n es un número entero superior a 1 y diferente de 1.

**[0076]** Dicho homooligómero de éster carbónico de glicerol α/α'-alcoxilado de fórmula (V) presenta una repetición de un mismo grupo de fórmula (V-a) siguiente:



40

estando este grupo de fórmula (V-a) presente al menos dos veces en la cadena principal.

**[0077]** En particular, la invención se refiere a homooligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol α/α'-

alcoxilados de fórmula (VI) en los que x es constante y siempre igual a 1 en todos los grupos de fórmula (VI-a).

**[0078]** Los oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados según la invención pueden ser heterooligómeros, es decir, presentar al menos un grupo carbonato propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado ( $x = 1$ ) y al menos un grupo elegido entre el grupo formado por grupos propílicos  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados ( $x = 0$ ). Estos heterooligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados pueden estar formados también por al menos un grupo carbonato propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado ( $x = 1$ ) y al menos un grupo propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado ( $x = 0$ ) encadenados entre sí.

**[0079]** Los heterooligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados según la invención pueden presentar una alternancia -regular o irregular- de motivos de ésteres carbónicos lineales de glicerol alcoxilados ( $x = 1$ ) y de motivos de glicerol alcoxilado ( $x = 0$ ).

**[0080]**  $M_1$  y  $M_3$  son hidrógenos (H). La cadena principal de un compuesto según la invención comprende un hidroxilo único en uno de los extremos de dicha cadena principal.

**[0081]** Ventajosamente, un compuesto según la invención comprende en al menos una parte de la longitud de su cadena principal y que forma un homooligómero de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado.

**[0082]** En un oligómero según la invención, al menos dos de los tres átomos de carbono del grupo  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (II) constituyen -especialmente en combinación con los grupos ésteres carbónicos lineales- la cadena principal del oligómero.

**[0083]** La invención se refiere más en particular a los ésteres carbónicos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados en forma de oligómeros según la fórmula (VI) y que comprenden al menos un grupo aminado elegido entre el grupo formado por aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias. Dichos ésteres carbónicos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados aminados según la fórmula (VI) presentan propiedades de adhesión mejoradas con una superficie metálica y en una superficie celulósica.

**[0084]**  $Q_1$  y  $Q_3$  se eligen independientemente entre el grupo formado por grupos orgánicos elegidos entre grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados aminados y grupos hidrocarbonados aminados oxigenados y que presentan como máximo 10 -especialmente 5- átomos de carbono.

**[0085]** Ventajosamente,  $Q_1$  y  $Q_3$  se eligen entre el grupo formado por grupos hidrocarbonados alifáticos.

**[0086]** Ventajosamente,  $Q_1$  y  $Q_3$  se eligen entre el grupo formado por grupos hidrocarbonados aminados. Ventajosamente,  $Q_1$  y  $Q_3$  son  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ .

**[0087]** Ventajosamente,  $Q_1$  y  $Q_3$  se eligen entre el grupo formado por grupos hidrocarbonados aminados oxigenados.

**[0088]** Ventajosamente un éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (VI) según la invención presenta una masa molar superior a 200 g/mol, especialmente superior a 600 g/mol, en particular superior a 1.000 g/mol, preferentemente comprendida entre 1.000 g/mol y 3.000 g/mol, más preferentemente del orden de 2.500 g/mol.

**[0089]** Ventajosamente un éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (VI) según la invención presenta un índice de hidroxilo expresado en miligramos de KOH por gramo de compuesto calculado según la norma NF T600-213 comprendido entre 200 y 2.000 mg de KOH/g de compuesto.

**[0090]** La invención se refiere también a una composición -especialmente una composición líquida- que comprende al menos un oligómero de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado según la invención.

**[0091]** Ventajosamente y según la invención, la composición comprende en mezcla una pluralidad de oligómeros de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados, de manera que cada oligómero de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de la composición orgánico responde a al menos una de las fórmulas generales (V), (VI), (VIII) y (IX).

**[0092]** Una composición según la invención es una composición orgánica que comprende además ventajosamente al menos un compuesto elegido entre el grupo formado por ciclo-carbonatos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (XXII).

**[0093]** La invención se refiere igualmente a un procedimiento de síntesis de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados -especialmente en forma de oligómeros-, ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados en forma de oligómeros, una composición que incorpora al menos dicho éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado en forma de oligómero, y sus usos caracterizados en combinación de parte o la totalidad de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

**[0094]** Otros objetos, características y ventajas de la invención se desprenderán de la lectura de la descripción siguiente que comprende los ejemplos ofrecidos únicamente a modo no limitativo.

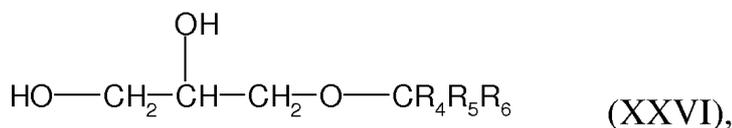
5 **[0095]** Para la implementación de un procedimiento de síntesis de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados se pone en contacto una cantidad de al menos un precursor de fórmula (XXII), una cantidad de al menos un catalizador y una cantidad de al menos un iniciador orgánico. Es posible obtener el precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) por un procedimiento derivado del procedimiento descrito en el documento FR 2 778 182.

10

**[0096]** Así, para implementar un procedimiento de síntesis según la invención, se realiza en primer lugar una O-eterificación del carbonato de glicerol de manera que se forme el precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) y después se someta el precursor a un procedimiento de síntesis según la invención y de manera que se forme un oligómero de éster carbónico lineal de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula general (VI) en el que el grupo alcoxilo está ligado al oligómero por un grupo metileno separador de la cadena principal del oligómero.

15 **[0097]** También es posible obtener el precursor ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) por otras vías de síntesis, especialmente por reacción:

20 - de un éter de glicerol de fórmula (XXVI):



con;

25 - un carbonato elegido entre el grupo formado por carbonatos de dialquilo -especialmente carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo-, y carbonatos de alquileo -especialmente carbonato de etileno y carbonato de propileno-;

en presencia de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) a una temperatura del orden de  $75^\circ\text{C}$ . En los ejemplos 1 y 2 se describen variantes de dicha vía de síntesis.

30 **[0098]** También es posible obtener el precursor ciclo-carbonato de glicerol alcoxilado de fórmula (XXII) por reacción:

- del glicerol, con;

35 - un carbonato elegido entre el grupo formado por carbonatos de dialquilo -especialmente carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo- y carbonatos de alquileo -especialmente carbonato de etileno y carbonato de propileno-;

a una temperatura superior a  $200^\circ\text{C}$  -especialmente del orden de  $230^\circ\text{C}$ - en presencia de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En el ejemplo 3 se describe una variante de dicha vía de síntesis.

40 **[0099]** También es posible preparar un ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) por reacción:

- del ciclo-carbonato de glicerol, y;

45 - un carbonato elegido entre el grupo formado por carbonatos de dialquilo -especialmente carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo- y carbonatos de alquileo -especialmente carbonato de etileno y carbonato de propileno-;

a una temperatura del orden de  $200^\circ\text{C}$  en presencia de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En el ejemplo 4 se describe una variante de dicha vía de síntesis.

50 **[0100]** También es posible preparar un ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) por reacción de transcarbonatación catalítica del glicerol a partir de un carbonato orgánico cíclico.

**[0101]** También es posible preparar un ciclo-carbonato de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (XXII) por reacción de un alcohol -especialmente metanol, etanol, *iso*-propanol o *terc*-butanol- en el glicerol en presencia de una resina catiónica (por ejemplo, una resina Amberlyst®, una zeolita, un ácido sulfónico injertado con sílice, una sílice mesoporosa) a modo de catalizador y a una temperatura comprendida entre  $60^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ .

EJEMPLO 1 - Carbonatación del  $\alpha$ -metil-éter de glicerol.

60 **[0102]** En un balón de vidrio de 100 ml se coloca 1 equivalente molar de  $\alpha$ -metil-éter de glicerol (3-metoxi-1,2-

propanodiol, CAS 623-39-2) y 3 equivalentes molares de carbonato de dimetilo (CAS 616-38-6) con agitación mecánica rotatoria a una velocidad de 400 rotaciones por minuto (rpm) y a la temperatura de 75°C en presencia de 0,03 equivalentes molares de carbonato de potasio (CAS 584-08-7) a modo de catalizador durante 8 horas. Se forma el éter metílico del ciclo-carbonato de glicerol (CGME) con un rendimiento después de aislamiento del 85% con respecto al  $\alpha$ -metil-éter de glicerol de partida.

EJEMPLO 2 - Carbonatación del  $\alpha$ -etil-éter de glicerol.

**[0103]** En un balón de vidrio de 100 mL se coloca 1 equivalente molar de  $\alpha$ -etil-éter de glicerol (3-etoxi-1,2-propanodiol, CAS 1874-62-0) y 3 equivalentes molares de carbonato de dimetilo (CAS 616-38-6) con agitación mecánica rotatoria a una velocidad de 400 rotaciones por minuto (rpm) y a la temperatura de 75°C en presencia de 0,03 equivalentes molares de carbonato de potasio (CAS 584-08-7) a modo de catalizador durante 8 horas. Se forma éter etílico del ciclo-carbonato de glicerol con un rendimiento del 85% después de aislamiento.

15 EJEMPLO 3 -  $\alpha$ -metilación y carbonatación del glicerol.

**[0104]** Se prepara éter metílico del ciclo-carbonato de glicerol (CGME) a partir del glicerol. En un autoclave se coloca 1 equivalente molar de glicerol (CAS 56-81-5) y 10 equivalentes molares de carbonato de dimetilo (CAS 616-38-6) a la temperatura de 230°C durante 3 horas en presencia de 2 equivalentes molares de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutro y con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm. Se obtiene el éter metílico del ciclo-carbonato de glicerol (CGME) con un rendimiento del 50% determinado por cromatografía en fase gaseosa acoplada a un detector de ionización de llama (GC-FID). Se aísla el CGME por destilación bajo presión reducida (18 hPa) y a la temperatura de 115°C. EJEMPLO 4 -  $\alpha$ -metilación del ciclo-carbonato de glicerol.

25 **[0105]** Se prepara el éter metílico del ciclo-carbonato de glicerol (CGME) a partir del ciclo-carbonato de glicerol. En un autoclave se coloca 1 equivalente molar de ciclo-carbonato de glicerol (CAS 931-40-8, 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona o 4-hidroximetil-2-oxo-1,3-dioxolano) y 5 equivalentes molares de carbonato de dimetilo (CAS 616-38-6) a la temperatura de 200°C durante 4 horas en presencia de 1 equivalente molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutro y con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm. Se obtiene el éter metílico del ciclo-carbonato de glicerol (CGME) con un rendimiento del 66% determinado por análisis del medio de reacción por cromatografía en fase gaseosa acoplada a un detector de ionización de llama (GC-FID). Se aísla el CGME por destilación bajo presión reducida (18 hPa) y a la temperatura de 115°C.

**[0106]** A modo indicativo, también es posible preparar el ciclo-carbonato de glicerol según un procedimiento descrito en el documento FR 2 733 232 por transcarbonatación catalítica del glicerol a partir de un carbonato orgánico cíclico.

EJEMPLO 5 - Oligomerización del éter metílico de ciclo-carbonato de glicerol (CGME) en presencia de glicerol a modo de iniciador orgánico de oligomerización.

40 **[0107]** En un autoclave de 250 mL se coloca una cantidad de CGME, una cantidad de glicerol a modo de iniciador de oligomerización y una cantidad de sulfato de zinc a modo de catalizador. Antes de la reacción, la proporción en masa de CGME y de glicerol es de 85/15 y la proporción en masa de catalizador es del 0,5% con respecto a la masa total de los reactivos. Después del cierre hermético a los gases del autoclave, se calienta el autoclave de forma que lleve la temperatura del medio de reacción a 180°C. A esta temperatura de 180°C, se pone el medio de reacción a presión atmosférica y se mantiene esta temperatura de reacción durante un tiempo de 2 horas con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm.

**[0108]** Por análisis en espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de la mezcla de reacción, se observa una fuerte disminución de la intensidad de la banda de vibración correspondiente a la frecuencia de vibración del carbonilo del CGME a  $1.790\text{ cm}^{-1}$ , y la aparición de una banda correspondiente a la frecuencia de vibración del carbonilo del carbonato lineal a  $1.750\text{-}1.730\text{ cm}^{-1}$ .

EJEMPLO 6 - Oligomerización del éter metílico de ciclo-carbonato de glicerol (CGME) en presencia de glicerol a modo de iniciador de oligomerización.

60 **[0109]** En un autoclave de 250 mL se coloca una cantidad de CGME, una cantidad de glicerol a modo de iniciador de oligomerización y una cantidad de estearato de zinc (CAS 557-05-1, bis-octadecanoato de zinc) a modo de catalizador. Antes de la reacción, la proporción en masa de CGME y de glicerol es de 85/15 y la proporción en masa de catalizador es del 0,5% con respecto a la masa total de los reactivos. Después del cierre hermético a los gases del autoclave, se calienta el autoclave de forma que lleve la temperatura del medio de reacción a 180°C. A esta temperatura de 180°C, se pone el medio de reacción a presión atmosférica y se mantiene esta temperatura de reacción durante un tiempo de 2 horas con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm.

65 **[0110]** Por análisis RMN  $^1\text{H}$ , se observan a 4,3 ppm y 3,57 ppm, las señales correspondientes a los protones

del glicerol en posiciones 1-3 y 1-4 con respecto al carbono del carbonato lineal. Se observan también entre 3,2 ppm y 3,5 ppm, las señales correspondientes a los protones del glicerol en posiciones 1-2 y 1-3 con respecto al grupo éter-óxido de glicerol.

- 5 **[0111]** En la tabla 1 mostrada a continuación se suministra la tasa de conversión del CGME (desaparición del grupo ciclo-carbonato), la tasa de conversión del iniciador de oligomerización (glicerol) y la masa molar media del oligómero formado.

Tabla 1

Iniciador de oligomerización	Tasa de conversión del CGME, %	Tasa de conversión del iniciador, %	Masa molar media del oligómero, g/mol
Glicerol	95,3	88,7	2.410

10

EJEMPLO 7 - Oligomerización del éter metílico de ciclo-carbonato de glicerol (CGME) en presencia de etanolamina a modo de iniciador de oligomerización.

- 15 **[0112]** En un autoclave de 250 mL se coloca una cantidad de CGME, una cantidad de etanolamina (CAS 141-43-5, 2-amino-1-etanol) a modo de iniciador de oligomerización y una cantidad de estearato de zinc (CAS 557-05-1, bis-octadecanoato de zinc). Antes de la reacción, la proporción en masa de CGME y de glicerol es de 85/15 y la proporción de catalizador es del 0,5% con respecto a la masa total de los reactivos. Después del cierre hermético a los gases del autoclave, se calienta el autoclave de forma que lleve la temperatura del medio de reacción a 180°C. A  
20 esta temperatura de 180°C, se pone el medio de reacción a presión atmosférica y se mantiene esta temperatura de reacción durante un tiempo de 2 horas con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm.

- [0113]** En la tabla 2 mostrada a continuación se suministra la tasa de conversión del CGME (desaparición del grupo ciclo-carbonato), la tasa de conversión del iniciador de oligomerización (2-amino-1-etanol) y la masa molar media  
25 de los oligómeros de ésteres carbónicos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados formados.

Tabla 2

Iniciador de oligomerización	Tasa de conversión del CGME, %	Masa molar media del oligómero, g/mol
2-amino-1-etanol	100	2.460
2-amino-1-etanol	100	2.440

- 30 **[0114]** Se determina que en el oligómero obtenido están presentes del 16% al 20% de los grupos aminados de la etanolamina de partida.

- [0115]** El análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de la composición obtenida por  
35 tratamiento del CGME con etanolamina (EA) muestra la desaparición completa de la señal a 1.794  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo del precursor CGME y la aparición de una señal a 1.750  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo del éster carbónico lineal del oligómero obtenido. Este análisis no muestra ninguna señal a 1.710  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo de una función uretano lineal.

- 40 EJEMPLO 8 - Oligomerización de una mezcla de CGME y de ciclo-carbonato de glicerol en presencia de etanolamina a modo de iniciador de oligomerización.

- [0116]** En un autoclave de 250 mL se coloca una cantidad de CGME, una cantidad de ciclo-carbonato de glicerol, una cantidad de etanolamina (CAS 141-43-5, 2-amino-1-etanol) a modo de iniciador de oligomerización y una  
45 cantidad de estearato de zinc (CAS 557-05-1, octadecanoato de zinc). Antes de la reacción, la proporción en masa de CGME, de ciclocarbonato de glicerol y de etanolamina es de 42,5/42,5/15 y la proporción de catalizador es del 0,5% con respecto a la masa total de los reactivos. Después del cierre hermético a los gases del autoclave, se calienta el autoclave de forma que lleve la temperatura del medio de reacción a 180°C. A esta temperatura de 180°C, se pone el medio de reacción a presión atmosférica y se mantiene esta temperatura de reacción durante un tiempo de 2 horas con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm.

50

EJEMPLO 9 - Oligomerización del éter metílico de ciclo-carbonato de glicerol (CGME) en presencia de 3-(2-hidroxi-etil)imidazolidin-2-ona (HEI) a modo de iniciador de oligomerización.

- [0117]** En un autoclave de 250 mL se coloca CGME, HEI a modo de iniciador de oligomerización y estearato  
55 de zinc (CAS 557-05-1, octadecanoato de zinc). Antes de la reacción, la proporción en masa de CGME y de glicerol

es de 85/15 y la proporción de catalizador es del 0,5% con respecto a la masa total de los reactivos. Después del cierre hermético a los gases del autoclave, se calienta el autoclave de forma que lleve la temperatura del medio de reacción a 180°C. A esta temperatura de 180°C, se pone el medio de reacción a presión atmosférica y se mantiene esta temperatura de reacción durante un tiempo de 2 horas con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm.

5

**[0118]** En la tabla 3 mostrada a continuación se suministra la tasa de conversión del CGME (desaparición del grupo ciclo-carbonato), la tasa de conversión del iniciador de oligomerización (HEI) y la masa molar media del oligómero formado.

10

Tabla 3

Iniciador de oligomerización	Tasa de conversión del CGME, %	Tasa de conversión del iniciador, %	Masa molar media del oligómero, g/mol
HEI	75,5	91,1	2.460

EJEMPLO 10 -Oligomerización del éter metílico de ciclo-carbonato de glicerol (CGME) en presencia de glicerol.

15 **[0119]** En un autoclave de 250 mL se coloca a temperatura ambiente una cantidad de CGME, una cantidad de glicerol y una cantidad de un catalizador.

**[0120]** Se cierra herméticamente el autoclave, y después se calienta la composición formada de manera que lleve su temperatura a la temperatura de reacción. Cuando se alcanza esta temperatura de reacción, se pone el reactor a presión atmosférica y se mantiene la composición formada a esta temperatura de reacción con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm.

20 **[0121]** En la tabla 4 mostrada a continuación se suministra la temperatura de reacción, la naturaleza del catalizador, el tiempo de reacción, la proporción en masa del precursor (CGME) y del glicerol y la tasa de conversión del precursor.

25

Tabla 4

Temperatura de reacción, °C	Catalizador	Tiempo de reacción, h	CGME/glicerol, m/m	Conversión, %
180	Estearato de Zn	2	20	10
180	Estearato de Zn	2	10	19
180	Estearato de Zn	3	5	72
180	Estearato de Zn	6	5	48,5
180	Estearato de Zn	3	4,5	77
160	Estearato de Zn	2	4,5	50
200	Estearato de Zn	2	4,5	64
180	ZnSO <sub>4</sub>	2	5,0	15,5
180	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	5,9	100

30 EJEMPLO 11 - Oligomerización del éter metílico de ciclo-carbonato de glicerol (CGME) catalizada por el estearato de zinc en presencia de un iniciador de oligomerización.

**[0122]** En un autoclave de 250 mL se coloca a temperatura ambiente una cantidad de CGME, una cantidad de un iniciador de oligomerización elegido entre trietanolamina (TEA), etanolamina (EA), etano-1,2-diamina (EDA), carbonato de glicerol pentacíclico (CG), α-éter metílico de glicerol (EG), etanol (EtOH) y n-butanol (BuOH) y una cantidad de estearato de zinc.

35 **[0123]** Se cierra herméticamente el autoclave, y después se calienta la composición formada de manera que lleve su temperatura a la temperatura de reacción. Cuando se alcanza esta temperatura de reacción, se pone el reactor a presión atmosférica y se mantiene la composición formada a esta temperatura de reacción con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm durante 2 horas.

**[0124]** En la tabla 5 mostrada a continuación se suministra la temperatura de reacción, la naturaleza química

del iniciador de oligomerización, la proporción en masa del precursor (CGME) y del iniciador y la tasa de conversión del precursor.

Tabla 5

Temperatura, °C	Iniciador	CGME/iniciador, m/m	Conversión, %
180	TEA	7,5	89,0
160	EA	3	84,4
180	EA	3	98,8
180	EDA	3,2	97,0
180	CG	5,5	19,8
180	EG	4,4	19,5
180	EtOH	2,2	11,4
180	BuOH	3,5	19,2

5

**[0125]** El análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de la composición obtenida por tratamiento del CGME con etanolamina (EA) muestra la desaparición completa de la señal a  $1.794\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo del precursor CGME y la aparición de una señal a  $1.750\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo del éster carbónico lineal del oligómero obtenido.

**[0126]** El análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de la composición obtenida por tratamiento del CGME por etano-1,2-diamina (EDA) muestra la desaparición completa de la señal a  $1.794\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo del precursor CGME y la aparición de una señal mayoritaria a  $1.710\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo de un grupo uretano y de una señal minoritaria a  $1.750\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo del carbonato lineal.

Tabla 6

Iniciador / Temperatura °C	Mn	Pm	Mz	Ip
EA / 160	740	781	826	1,06
	290	294	299	1,02
	183	185	186	1,01
	104	105	107	1,02
EA / 180	736	760	787	1,03
	418	422	427	1,01
	288	290	293	1,01
	177	180	183	1,02
TEA / 180	421	428	438	1,02
	292	295	298	1,01
	170	173	175	1,01
Glicerol / 180	409	411	413	1,00
	298	302	305	1,01
	193	195	197	1,01
Glicerol / $\text{K}_2\text{CO}_3$	637	705	821	1,11
	395	398	401	1,01
	291	294	296	1,01
Glicerol / $\text{ZnSO}_4$	177	180	183	1,02

20

**[0127]** En la tabla 6 anterior se presenta el análisis por cromatografía en permeación de gel (GPC) de las composiciones obtenidas en los ejemplos 9 y 10 y descritas en las tablas 4 y 5, en el que:

- Mn es la masa molecular en número de cada oligómero de la composición expresada en g/mol;
- Mw es la masa molecular en peso de cada oligómero de la composición expresada en g/mol;
- Mz es la media de centrifugación de cada oligómero de la composición expresada en g/mol;
- Ip es el índice de polidispersidad de cada oligómero de la composición.

10 EJEMPLO 12 - Oligomerización del éter metílico de ciclo-carbonato de glicerol (CGME) catalizada por el estearato de zinc en presencia de un iniciador orgánico de oligomerización.

15 **[0128]** En un autoclave de 250 mL se colocan a temperatura ambiente aproximadamente 30 g de CGME, etanolamina (EA) a modo de iniciador de oligomerización y una cantidad de estearato de zinc.

20 **[0129]** Se cierra herméticamente el autoclave, y después se calienta la composición formada de manera que lleve su temperatura a la temperatura de reacción. Cuando se alcanza esta temperatura de reacción, se pone el reactor a presión atmosférica y se mantiene la composición formada a esta temperatura de reacción con agitación mecánica rotatoria a 400 rpm.

25 **[0130]** En la tabla 7 mostrada a continuación se suministra la temperatura de reacción, la razón molar del CGME y la etanolamina y la masa molecular en número  $Mn_x$  de cada oligómero de la composición obtenida (expresada en g/mol).

Tabla 7

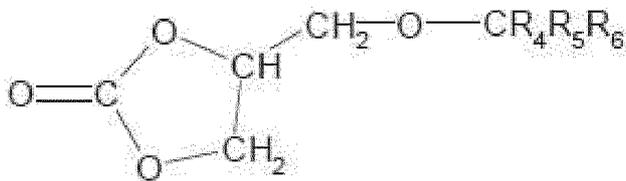
Temperatura, °C	CGME/EA, m/m	$Mn_1$	$Mn_2$	$Mn_3$	$Mn_4$
180	10	691	411	290	179
200	3	682	412	288	180
180	3	736	418	288	177
160	3	740	290	183	104

30 **[0131]** Naturalmente, esta descripción se ofrece únicamente a modo de ejemplo ilustrativo y el experto en la materia podrá aportar a la misma numerosas modificaciones, variantes y aplicaciones sin salir del alcance de la invención, como por ejemplo la elección del iniciador orgánico de oligomerización, la elección del precursor de ciclo-carbonato de glicerol alcoxilado y la elección del catalizador.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados en el que se ponen en contacto:

- 5 i. una cantidad de al menos un precursor elegido entre el grupo formado por ciclocarbonatos de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (XXII) siguiente:



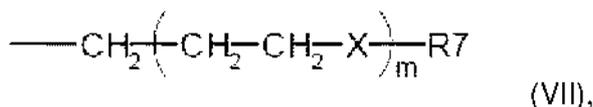
(XXII),

en la que:

10

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son hidrógenos, o
- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógenos y R<sub>6</sub> es un grupo alquilo o amino-alquilo que presenta de 1 a 5 átomos de carbono, o
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se eligen entre el grupo formado por hidrógeno y grupos orgánicos de fórmula general (VII) siguiente:

15



(VII),

en la que:

20

- R<sub>7</sub> se elige entre el grupo formado por un H y un grupo hidrocarbonado que presenta de 1 a 6 átomos de carbono;
- m es un número entero comprendido entre 0 y 10, incluidos los extremos, y;
- X se elige entre -O- y -NH-, y;

25

- ii. una cantidad de al menos un catalizador elegido entre el grupo formado por óxidos metálicos, alcóxidos metálicos, ácidos de Lewis, catalizadores organometálicos y bases minerales;
- iii. una cantidad de al menos un iniciador orgánico elegido entre el grupo formado por alcoholes, polioles y aminoalcoholes;

30

a una temperatura de reacción inferior a 220°C,

**caracterizado porque** en una primera etapa, se mezclan y se calientan el o los precursores, el o los catalizadores y el o los iniciadores orgánicos en un reactor cerrado estanco a los gases de forma que alcancen la temperatura de reacción y una presión, llamada presión autógena, superior a la presión atmosférica en el reactor cerrado, y después, a la temperatura de reacción, en una segunda etapa, se deja escapar una composición gaseosa de forma que disminuya la presión en el reactor y se mantiene la temperatura de reacción en el reactor durante un tiempo superior a 5 min.

35

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** al menos un iniciador orgánico se elige entre el grupo formado por aminoalcoholes que presentan al menos una amina elegida entre el grupo formado por aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias.

40

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** al menos un iniciador orgánico es trietanolamina.

45

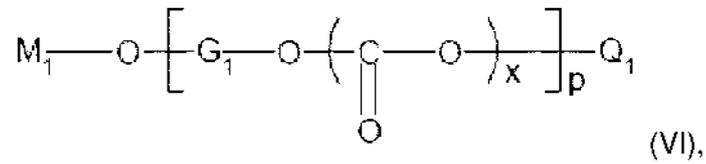
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** al menos un iniciador orgánico se elige entre el grupo formado por aminoalcoholes que presentan una cadena principal que comprende de 2 a 10 átomos de carbono.

50

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** al menos un iniciador orgánico se elige entre el grupo formado por 1-amino-1-ciclopentanometanol, 4-aminociclohexanol, amino-1-butanol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, 3-amino-3-fenilpropan-1-ol y 2-amino-3-fenil-1-propan-1-ol.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** al menos un catalizador se elige entre el grupo formado por sulfato de zinc y estearato de zinc.

7. Compuestos ésteres carbónicos lineales de glicerol  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilados de fórmula (VI) general siguiente:

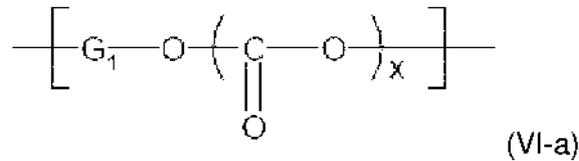


5

en la que:

- p es un número entero superior a 1, diferente de 1 e inferior a 500;
- x es un número entero igual a 0 o a 1 que puede variar en la fórmula (VI) según cada grupo de fórmula (VI-a):

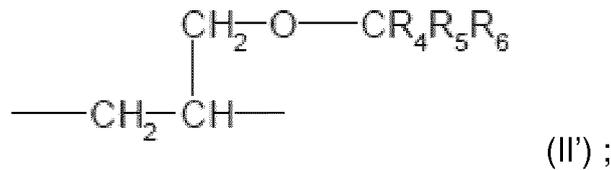
10



de manera que x no siempre es nulo, y;

15

- $M_1$  es hidrógeno, y;
- $Q_1$  representa un grupo orgánico que comprende como máximo 10 átomos de carbono y es elegido entre los grupos hidrocarbonados alifáticos, los grupos hidrocarbonados aminados y los grupos hidrocarbonados aminados oxigenados, y;
- $G_1$  es un grupo propílico  $\alpha/\alpha'$ -alcoxilado de fórmula (II') general siguiente:

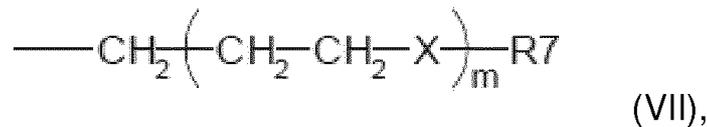


20

en la que:

- $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son hidrógenos, o
- $R_4$  y  $R_5$  son hidrógenos y  $R_6$  es un grupo alquilo o amino-alquilo que presenta de 1 a 5 átomos de carbono, o
- $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  se eligen entre el grupo formado por hidrógeno y grupos orgánicos de fórmula general (VII) siguiente:

25



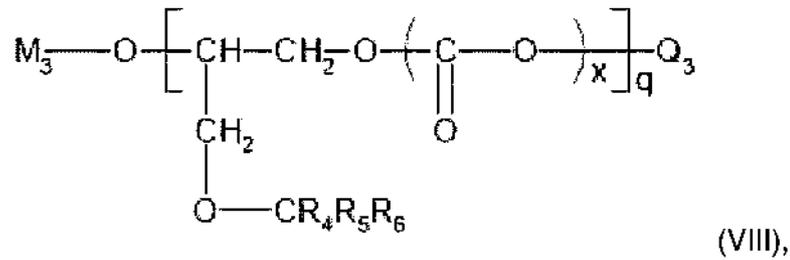
en la que:

30

- $R_7$  se elige entre el grupo formado por un H y un grupo hidrocarbonado que presenta de 1 a 6 átomos de carbono;
- m es un número entero comprendido entre 0 y 10, incluidos los extremos, y;
- X se elige entre -O- y -NH-.

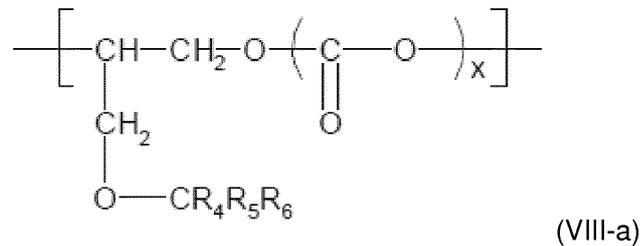
35

8. Compuestos según la reivindicación 7, de fórmula (VIII) siguiente:



en la que:

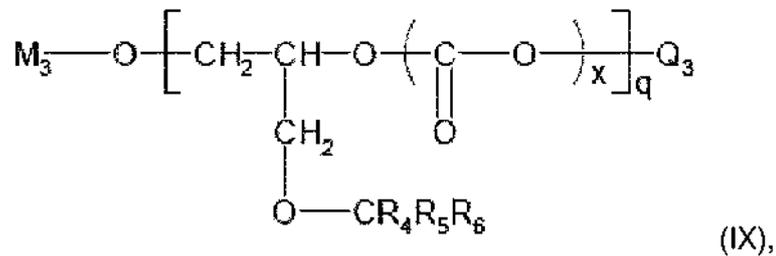
- 5 - q es un número entero superior a 1 e inferior a 500, y;  
 - x es un número entero igual a 0 o a 1 que puede variar en la fórmula (VIII) según cada grupo (VIII-a):



de manera que x no siempre es nulo, y;

- M<sub>3</sub> es hidrógeno (H), y;  
 10 - Q<sub>3</sub> representa un grupo orgánico que comprende como máximo 10 átomos de carbono y es elegido entre grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados aminados y grupos hidrocarbonados aminados oxigenados.

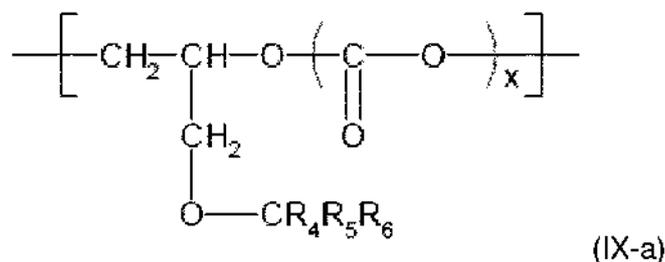
9. Compuestos según la reivindicación 7, de fórmula (IX) siguiente:



15

en la que;

- q es un número entero superior a 1 e inferior a 500, y;  
 20 - x es un número entero igual a 0 o a 1 que puede variar en la fórmula (IX) según cada grupo de fórmula (IX-a):



de manera que x no siempre es nulo, y;

- 25 - M<sub>3</sub> es hidrógeno (H), y;  
 - Q<sub>3</sub> representa un grupo orgánico que comprende como máximo 10 átomos de carbono y es elegido entre grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados aminados y grupos hidrocarbonados aminados oxigenados.

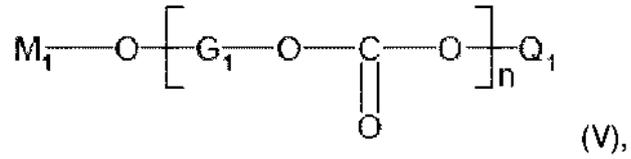
10. Compuestos según la reivindicación 7, **caracterizado porque** Q<sub>1</sub> representa el grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.

30

11. Compuestos según una de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizado porque** Q<sub>3</sub> representa el grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

NH<sub>2</sub>.

12. Compuestos según una de las reivindicaciones 7 o 11, de fórmula (V) general siguiente:



5

en la que n es un número entero superior a 1 y diferente de 1.

13. Compuestos según una de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizados porque R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se eligen entre el grupo  
10 formado por hidrógeno (H) y grupos orgánicos de fórmula (VII), tal como se define en la reivindicación 7.

14. Composición que comprende al menos un éster carbónico lineal de glicerol α/α'-alcoxilado según una de las reivindicaciones 7 a 13.