



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 803**

51 Int. Cl.:
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05817318 .8**

96 Fecha de presentación : **24.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1807466**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Metodo para alcoxilar compuestos que contienen hidrógeno activo y los compuestos alcoxilados obtenidos.**

30 Prioridad: **26.10.2004 US 622298 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.05.2010

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Wehmeyer, Richard, M.;**
Weston, John, W. y
Walters, Marlin, E.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

ES 2 338 803 T3

DESCRIPCIÓN

Método para alcoxilar compuestos que contienen hidrógeno activo y los compuestos alcoxilados obtenidos.

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. N° 60/622.298, presentada el 26 de octubre de 2.004.

Esta invención se refiere a procedimientos para preparar polímeros de poli(oxialquilenos) y a métodos para prepararlos.

10 Los poliéteres obtenidos a partir de óxidos de alquilenos son conocidos y útiles en una serie de aplicaciones tales como composiciones de detergentes y limpiadores, fluidos de perforación de pozos de aceite, tintas, fluidos para metales, lubricantes en composiciones de revestimiento de papel, fabricación de materiales cerámicos, compuestos intermedios químicos para tensioactivos no iónicos que a su vez se usan en cosméticos, textiles y tratamiento químico, poliuretanos que se usan como espumas flexibles y elastómeros, compuestos intermedios químicos para ésteres que se usan en acabados textiles por centrifugado, agentes cosméticos y como agentes de control de formación de espuma para una amplia variedad de procedimientos. Estos polímeros pueden tener no más de un grupo oxialquilenos en sucesión o ser un polímero de mayor peso molecular que contiene una o más cadenas largas de grupos oxialquilenos consecutivos.

20 Los poliéteres de este tipo se obtienen comúnmente mediante un procedimiento de polimerización aniónica, según el cual el óxido de alquilenos se combina con un compuesto precursor y un catalizador fuertemente básico tal como hidróxido de potasio o ciertas aminas orgánicas. El compuesto precursor contiene uno o más grupos que se pueden oxialquilar tales como hidroxilo, tiol, ácido carboxílico y similares. El compuesto precursor determina la funcionalidad (es decir, el número de grupos hidroxilo/molécula de producto) y en algunos casos puede introducir algún grupo funcional deseado en el producto.

30 Hay algunas desventajas en la polimerización de óxidos de alquilenos usando estos catalizadores fuertemente básicos. Un problema es que los catalizadores fuertemente básicos no producen un producto de baja polidispersidad cuando se usa un compuesto precursor de alcohol terciario. Además, normalmente se tiene que retirar el catalizador básico del producto antes de que se use, que aumenta los costes de fabricación.

Además, algunos tipos de compuestos precursores no se pueden alcoxilar usando catalizadores fuertemente básicos, ya que contienen grupos funcionales sensibles a las bases. Por ejemplo, precursores que contienen ciertos tipos de grupos alquilenos o alquilenos experimentan una reacción secundaria en que "migrará" el grupo alquilenos o alquilenos a lo largo de la cadena molecular, a fin de que la insaturación en el poliéter esté en un lugar diferente del que estaba en el precursor. Esto tiene particular interés cuando se desea insaturación terminal. Con frecuencia, la insaturación que está en una posición terminal en el precursor migra a una posición no terminal durante la reacción de alcoxilación.

40 Los compuestos insaturados en que un triple enlace está adyacente a un átomo de carbono sustituido con hidroxilo, tienden a descomponerse durante la reacción de alcoxilación. Muchos compuestos de este tipo son productos de reacción de acetileno con una cetona tal como acetona o un aldehído tal como acetaldehído. Las bases de metal alcalino o alcalino-térreo pueden hacer que estos precursores se descompongan para regenerar acetileno. El acetileno presenta peligro de explosión.

45 Para intentar evitar estos problemas, se han probado ácidos de Lewis tales como eterato dietílico de trifluoruro de boro y aminas orgánicas tales como trietilamina. Sin embargo, algunos de estos catalizadores tienden a fomentar la formación de grandes cantidades de subproductos, especialmente cuando se intentan añadir tres o más moles de óxido de alquilenos por equivalente de compuesto precursor. Los catalizadores ácidos de Lewis tienden a catalizar reacciones donde la cadena de polímero en crecimiento reacciona consigo misma (en inglés, backbiting). Las reacciones forman éteres cíclicos tales como dioxano, dimetildioxano y diversos éteres corona. Estos no se pueden eliminar fácilmente del producto deseado y por lo tanto, el producto no se puede usar en muchas aplicaciones.

50 Para resolver algunos de los problemas descritos, se ha empleado un complejo catalizador de cianuro de metal pero el uso de dichos catalizadores de cianuro de metal se ha limitado debido a su sensibilidad a los catalizadores necesarios para formar los compuestos precursores que contienen grupos precursores de hidrógeno activo (por ej., hidroxilo, anhídrido, grupos amino primarios y secundarios). Por consiguiente, el uso de catalizadores de cianuro de metal tienen los precursores requeridos libres de catalizadores (por ej., bases y ácidos) usados para formar los precursores, que ha requerido una purificación extensa de tales precursores.

60 Así, sería deseable proporcionar un método según el cual los poliéteres preparados usando ciertos compuestos precursores se pudieran producir con buen rendimiento con bajos niveles de subproductos sin tener que purificar los compuestos precursores.

En un aspecto, esta invención es un procedimiento para preparar un poliéter, que comprende:

65 (i) formar un precursor funcionalizado haciendo reaccionar un aceite vegetal, grasa animal, éster de ácido graso o éster alifático de ácido graso en presencia de un catalizador de funcionalización para introducir en el mismo grupos hidroximetilo para formar el compuesto precursor funcionalizado,

- (ii) formar una mezcla del precursor funcionalizado que contiene al menos una porción del catalizador de funcionalización de la etapa (i), un óxido de alquileno y un complejo catalizador de cianuro de metal y
- (iii) someter la mezcla a condiciones suficientes para activar el complejo catalizador y alcoxilar el compuesto precursor funcionalizado para formar el poliéter. El catalizador de funcionalización es un catalizador que se usa para incorporar en el compuesto precursor grupos que sean reactivos con el óxido de alquileno de manera que el poliéter se pueda formar usando un complejo de cianuro de metal.

En un segundo aspecto, esta invención es un poliéter del primer aspecto, es decir, poli(óxido de alquileno), polímero que contiene el catalizador de funcionalización y el catalizador de cianuro de metal.

Esta invención permite la fácil formación de polímeros de precursores que han sido funcionalizados (grupos químicos que reaccionan con el óxido de alquileno, por ejemplo, hidroxilos, ácidos carboxílicos y aminas) sin tener que retirar escrupulosamente el catalizador o los catalizadores usados para formar tales precursores para evitar el envenenamiento del catalizador de cianuro de metal.

En esta invención, los precursores funcionalizados que se han formado usando un catalizador se alcoxilan por reacción con uno o más óxidos de alquileno en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de cianuro de metal. La alcoxilación se lleva a cabo combinando el precursor funcionalizado, el catalizador de cianuro de metal y óxido de alquileno. Después se deja que se active el catalizador en presencia del óxido de alquileno. Una vez que el catalizador se ha activado, la mezcla se somete a condiciones suficientes para polimerizar el óxido de alquileno. De esta manera, el precursor funcionalizado llega a estar alcoxilado hasta que se introducen cadenas de poli(oxialquileno) de una longitud deseada. Como se discute a continuación, una vez que ha comenzado la polimerización, se pueden polimerizar también otros tipos de monómeros que se pueden copolimerizar con óxidos de alquileno.

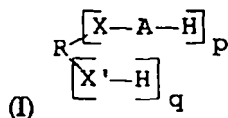
El precursor funcionalizado procede de un compuesto orgánico (compuesto precursor) que se ha hecho reaccionar usando un catalizador para incorporar grupos hidroximetilo que se puedan alcoxilar usando un catalizador de cianuro de metal. El compuesto precursor es un aceite vegetal, grasa animal, aceite vegetal modificado, grasa modificada o combinación de los mismos. Modificado en la presente memoria significa que se altera el aceite o grasa vegetal de algún modo pero no funcionalizando el aceite o la grasa. Se entiende en la presente memoria que los ácidos grasos de la grasa o el aceite (es decir, saponificación simple) no son precursores funcionalizados.

El compuesto precursor puede ser cualquier grasa animal o aceite vegetal que esté formado por triglicéridos que en la saponificación con una base tal como hidróxido sódico acuoso proporcione un ácido graso y glicerol, en el caso de que al menos una porción de los ácidos grasos sean ácidos grasos insaturados (es decir, contengan al menos un doble enlace carbono-carbono). Son aceites vegetales preferidos los que proporcionan al menos aproximadamente 70 por ciento de ácidos grasos insaturados en peso. Más preferiblemente, el aceite vegetal proporciona al menos aproximadamente 85 por ciento, más preferiblemente al menos 87 por ciento y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 90 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados. Se entiende que se pueden usar ácidos grasos específicos procedentes de un aceite vegetal, grasa animal o cualquier otra fuente. Es decir, por ejemplo, se pueden usar ácidos grasos palmitoleico, oleico, linoleico, linolénico y araquidónico o sus ésteres alquílicos para formar el compuesto precursor que se usa para formar el precursor funcionalizado. Se prefiere, sin embargo, usar un aceite vegetal como se describió previamente. Los aceites vegetales preferidos incluyen, por ejemplo, aceite de soja, cártamo, algodón, linaza, cacahuate, oliva, girasol, canola, colza, maíz, palma o una combinación de los mismos. Más preferiblemente, el aceite vegetal es un aceite de soja, girasol, canola, maíz, colza o una combinación de los mismos. Lo más preferiblemente, el aceite vegetal es aceite de soja, girasol, canola o una combinación de los mismos. Se entiende que el aceite vegetal se puede obtener de un organismo modificado genéticamente tal como soja, girasol o canola genéticamente modificados.

Se puede formar entonces el precursor funcionalizado tomando los ésteres alquílicos de ácidos grasos del ácido graso, el ácido graso de un aceite o grasa vegetal o el aceite o grasa vegetal mismo y por cualquier procedimiento de hidroximetilación adecuado tal como los conocidos en la técnica para formar, por ejemplo, una grasa animal o aceite vegetal "hidroximetilado" o su correspondiente precursor funcionalizado de éster de ácido graso o éster alquílico de ácido graso. El grupo hidroximetilo se puede introducir por un proceso de hidroformilación usando un catalizador de cobalto, níquel o rodio, seguido por la hidrogenación del grupo formilo para obtener el grupo hidroximetilo por reducción catalítica o por reducción química. Los procedimientos para formar tales compuestos se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.216.343; 4.216.344; 4.304.945 y 4.229.562 y en particular 4.083.816. También se pueden usar otros procedimientos conocidos para formar ésteres hidroximetílicos de ácidos grasos, tal como se describe por las Patentes de EE.UU. Nos. 2.332.849 y 3.787.459. Estos compuestos precursores de éster hidroximetílico se pueden transesterificar después además como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 4.423.162; 4.496.487 y 4.543.369 y la solicitud de patente internacional en tramitación con la presente WO 2004/012427 que designa el uso de EE.UU. de un catalizador tal como un catalizador de estaño o titanio, catalizador enzimático o una combinación de los mismos, incorporándose cada una de las patentes o solicitudes anteriores de patente en la presente memoria por referencia. Los catalizadores de estaño y titanio ejemplares para la transesterificación incluyen: octanoato de estaño (II), 2-etilheptanoato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño (IV) y otros catalizadores de estaño que son tetraiso-propóxido de titanio, tetraisobutóxido de titanio, funcionalizados de manera similar o cualquier alcóxido de titanio (IV) apropiadamente funcionalizado o una combinación de los mismos. Un catalizador enzimático ejemplar es la lipasa.

ES 2 338 803 T3

Preferiblemente, el precursor funcionalizado del procedimiento que se acaba de describir es un aceite vegetal modificado que es un poliol constituido por

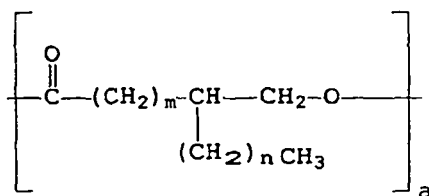


y

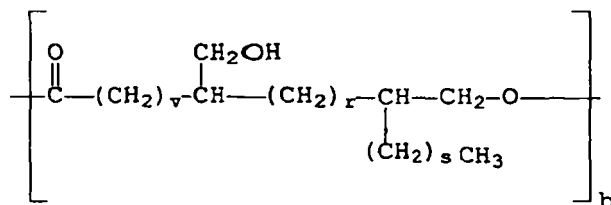


donde R es un resto de un precursor de poliol, poliamina o aminoalcohol; X y X' pueden ser iguales o diferentes y son O, N o NH; p es un número entero entre 1 y 5; q es un número entero de 1 a 5 en el que p + q es de 3 a 8, t es un número entero de 3 a 8 y A puede ser igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en A1, A2 y A3 donde

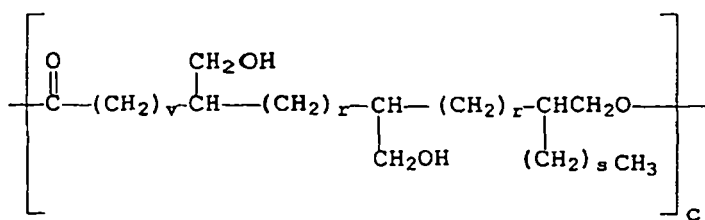
A1 es



A2 es



A3 es



donde m, n, v, r, s, a, b y c son números enteros y m es mayor que 3, n mayor que o igual a cero y m+n es de 11 a 19, v es mayor que 3, r es mayor que o igual a cero, s es mayor que o igual a cero y v+r+s es de 10 a 18, a es de 0 a 35, b es de 0 a 35 y c es de 0 a 35, siempre que todas las a, b y c en cualquier molécula del aceite vegetal basado en poliol no sean todas cero y (a+b+c)/(p+q+t) sea mayor que 0 a aproximadamente 100. Estos polioles preferidos se forman en general usando un catalizador de titanio, estaño o enzima, descrito anteriormente.

El resto del precursor de poliol, poliamina o aminoalcohol puede ser cualquiera de los descritos en la patente internacional WO 04/096882.

Incluso aunque no es necesario retirar los catalizadores particulares descritos anteriormente, usados para funcionalizar al precursor, debido a que se ha encontrado sorprendentemente que no se dificulta la alcoxilación usando un catalizador de cianuro de metal, pueden eliminarse al menos parcialmente por otras razones tales como reacciones

secundarias que se pueden catalizar mediante tales catalizadores durante la alcoxilación. Preferiblemente, a lo sumo aproximadamente 75%, más preferiblemente a lo sumo aproximadamente 50%, incluso más preferiblemente a lo sumo aproximadamente 25% y lo más preferiblemente a lo sumo aproximadamente 10% del catalizador de funcionalización se retira previamente a la alcoxilación. Generalmente, la cantidad del catalizador de funcionalización restante en el poliéter resultante es al menos aproximadamente 5 partes por millón en peso. Preferiblemente, la cantidad del catalizador de funcionalización restante en el poliéster resultante es al menos aproximadamente 10 partes por millón en peso (ppm), más preferiblemente al menos aproximadamente 25 ppm, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 50 ppm y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 100 ppm.

Después de que se ha formado el precursor funcionalizado, se realiza la alcoxilación por mezclado primero del precursor funcionalizado, catalizador DMC y un óxido de alquileo y permitiendo que se asiente la mezcla durante un periodo de tiempo a temperatura ambiente o una temperatura elevada. Cuando se mezclan estos materiales, transcurre un período denominado de inducción, durante el cual la reacción del oxialquileo transcurre muy lentamente. El período de inducción puede abarcar desde unos pocos minutos hasta varias horas, dependiendo del catalizador DMC particular que se use y de la temperatura. Durante este período de inducción, el catalizador DMC se activa y comienza entonces la polimerización rápida del óxido de alquileo.

La mezcla de partida de catalizador DMC, precursor funcionalizado y óxido de alquileo se prepara convenientemente combinando el catalizador DMC y el precursor funcionalizado en un reactor a presión (o formando el catalizador en el precursor) y presurizando después el reactor con una cantidad inicial de óxido de alquileo. El período de inducción continúa, como indica una presión casi constante o ligeramente decreciente en el reactor. El comienzo de la polimerización rápida que sigue al período de inducción se demuestra por una caída en la presión a medida que se consume el óxido de alquileo.

La mezcla de partida de catalizador DMC, precursor funcionalizado y óxido de alquileo se puede llevar a cualquier temperatura conveniente, para activar el catalizador, tal como desde aproximadamente 20°C, preferiblemente desde aproximadamente 50°C, más preferiblemente desde aproximadamente 70°C, incluso más preferiblemente desde aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C, lo más preferiblemente a aproximadamente 100°C. Estas temperaturas también son adecuadas para llevar a cabo la polimerización una vez que se activa el catalizador DMC.

Dependiendo del grado de alcoxilación deseado, se puede añadir todo el óxido de alquileo necesario al reactor al principio. Normalmente, se prefiere añadir más óxido de alquileo al reactor una vez que se ha activado el catalizador DMC, especialmente cuando se preparan poliéteres de peso molecular más alto. Una manera conveniente de añadir el óxido de alquileo es presurizar el reactor con óxido de alquileo y dejar que el óxido de alquileo alimente el reactor según lo requiera, manteniendo una presión más o menos constante dentro del reactor. Alternativamente, se puede alimentar cualquier óxido de alquileo adicional en uno o más incrementos discretos.

La cantidad total de óxido de alquileo que se alimenta dependerá del peso equivalente del producto deseado. Se puede añadir una cantidad tan pequeña como un mol de óxido de alquileo por equivalente de compuesto precursor. Esta invención es particularmente adecuada para polimerizar al menos aproximadamente 1 mol de óxido de alquileo por equivalente de compuesto precursor. Se puede añadir suficiente óxido de alquileo para preparar cualquier poliéter de peso molecular deseable, tal como uno que tenga un peso molecular promedio ponderal de 200.000 daltons o más. Sin embargo, en la mayoría de los casos el uso final deseado del producto establecerá su peso molecular o equivalente. Así, por ejemplo, para preparar polioles para aplicaciones de poliuretano, pesos equivalentes de poliéter de desde aproximadamente 75-500 son de interés particular para espumas de poliuretano rígidas, pesos equivalentes de desde aproximadamente 300-1.300 son de particular interés para preparar espumas moldeadas y materiales esponjados en bloques de alta resiliencia y pesos equivalentes de desde aproximadamente 800-3.000 son de particular interés para preparar material esponjado en bloques convencional y elastómeros moldeados por inyección de reacción. Para aplicaciones tensioactivas, los pesos moleculares de desde aproximadamente 350 a aproximadamente 6.000 son de particular interés. En la mayoría de las aplicaciones, es deseable que el producto sea un líquido. Los homopolímeros de poli(oxietileno) tienden a formar sólidos cuando sus pesos moleculares promedio ponderales exceden de aproximadamente 700 daltons. Todos los pesos indicados anteriormente son pesos moleculares promedio numéricos.

De manera similar, la selección de óxido de alquileo dependerá en gran parte del uso final buscado del producto. Entre los óxidos de alquileo que se pueden polimerizar con el complejo catalizador de la invención están óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de estireno y sus mezclas. Se pueden usar mezclas de estos y se pueden polimerizar dos o más de ellos secuencialmente para obtener copolímeros de bloque. Para aplicaciones de poliuretanos, los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno solo, mezclas de al menos 50% en peso de óxido de propileno y hasta aproximadamente 50% en peso de óxido de etileno (para formar un copolímero aleatorio) y óxido de propileno seguido de óxido de etileno, de manera que se formen cadenas de poli(oxietileno) terminal que constituyan hasta aproximadamente 30% del peso total del producto. Para otras aplicaciones, se prefieren los óxidos de alquileo el óxido de etileno solo, óxido de 1,2-butileno, mezclas de óxido de etileno/óxido de 1,2-butileno, óxido de etileno seguido de óxido de propileno u óxido de butileno, óxido de butileno seguido de óxido de etileno y/o propileno, óxido de propileno solo, mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno y/o de butileno y óxido de propileno seguido de óxido de etileno y/o de butileno.

Además, los monómeros que se copolimerizarán con el óxido de alquileo en presencia del complejo catalizador DMC, se pueden usar para preparar poliéter-polioles modificados, después de haberse activado el catalizador DMC.

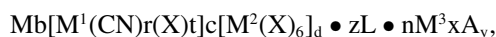
ES 2 338 803 T3

Tales comonómeros incluyen oxetanos según se describe en las Patentes de EE.UU. N° 3.278.457 y 3.404.109 y anhídridos según se describe en las Patentes de EE.UU. N° 5.145.883 y 3.538.043, que dan poliéteres y poliéster o poli(éter-éster)-polioles, respectivamente. Las lactonas según se describen en la Patente de EE.UU. N° 5.525.702 y dióxido de carbono son ejemplos de otros monómeros adecuados que se pueden polimerizar de acuerdo con la invención.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o de manera discontinua. En tales procesos continuos, la mezcla de precursor/catalizador se alimenta de manera continua a un reactor continuo tal como un reactor tanque agitado continuamente (CSTR, del inglés continuously stirred tank reactor) o un reactor tubular. Se introduce una alimentación de óxido de alquileno en el reactor y el producto se retira continuamente.

La concentración del catalizador DMC se selecciona para polimerizar el óxido de alquileno a una velocidad deseada o dentro de un período de tiempo deseado. Generalmente, una cantidad adecuada de catalizador DMC es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.000 partes en peso de complejo catalizador de cianuro de metal por partes por millón del producto. Para determinar la cantidad de complejo catalizador que se va a usar, se considera generalmente que el peso del producto es igual al peso combinado de óxido de alquileno y precursor, más cualesquiera comonómeros que se puedan usar. Los niveles de complejo de catalizador más preferidos son de aproximadamente 10, especialmente de aproximadamente 25 a aproximadamente 5.000, más preferiblemente aproximadamente 3.000 ppm, en la misma base.

El catalizador de cianuro metálico se puede representar por la fórmula general:



en la que

M es un ión metálico que forma un precipitado insoluble con el grupo $\text{M}^1(\text{CN})_r(\text{X})_t$ y que tiene al menos una sal soluble en agua;

M^1 y M^2 son iones de metales de transición que pueden ser iguales o diferentes;

cada X representa independientemente un grupo distinto de cianuro que se coordina con un ión M^1 o M^2 ;

L representa un agente complejante orgánico;

$\text{M}^3\text{x}\text{A}_y$ representa una sal soluble en agua de ión metálico M^3 y anión A, en la que M^3 es igual o diferente de M;

b y c son números positivos que, junto con d, reflejan un complejo electrostáticamente neutro;

d es cero o un número positivo;

x e y son números que reflejan una sal electrostáticamente neutra;

r es de 4 a 6; t es de 0 a 2;

z es cero o un número positivo y n es un número positivo que indica las cantidades relativas del agente complejante y M_xA_y , respectivamente. z y n pueden ser fracciones.

Los grupos X en cualquier $\text{M}^2(\text{X})_6$ no tienen que ser todos iguales. La razón molar de c:d es de manera ventajosa de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 20:80, más preferiblemente de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 50:50 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 80:20.

De manera similar, el catalizador puede contener dos o más tipos de grupos $\text{M}^1(\text{CN})_r(\text{X})_t$ y dos o más tipos de grupos $\text{M}^2(\text{X})_6$.

M y M^3 son preferiblemente iones metálicos seleccionados del grupo que consiste en: Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , V^{+5} , Sr^{+2} , W^{+4} , W^{+6} , Mn^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} y Cr^{+3} . M y M^3 son más preferiblemente Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , La^{+3} y Cr^{+3} . M es lo más preferiblemente Zn^{+2} .

Los aniones A adecuados incluyen haluros tales como cloruro y bromuro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato y un carboxilato C_{1-4} . Se prefiere especialmente el ión cloruro.

M^1 y M^2 son preferiblemente Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} y V^{+5} . Entre los anteriores, son más preferidos los que tienen el estado de oxidación mas tres. Co^{+3} y Fe^{+3} son incluso más preferidos y Co^{+3} es el más preferido.

ES 2 338 803 T3

Los grupos X preferidos incluyen aniones tales como haluro (especialmente cloruro), hidróxido, sulfato, carbonato C_{1-4} , oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato C_{1-4} y nitrito (NO_2^-) y especies no cargadas tales como CO, H_2O y NO. Los grupos X particularmente preferidos son NO, NO_2^- y CO.

5 El catalizador está normalmente complejoado con un agente complejante orgánico. Un gran número de agentes complejantes son potencialmente útiles, aunque la actividad del catalizador puede variar según la selección de un agente complejante particular. Ejemplos de tales agentes complejantes incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, amidas, nitrilos, sulfuros y similares.

10 Los alcoholes adecuados incluyen monoalcoholes y polialcoholes. Los monoalcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, octanol, octadecanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 3-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, 1-terc-butoxi-2-propanol y similares. Los monoalcoholes adecuados también incluyen alcoholes halogenados tales como: 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-cloro-1-propanol, 3-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol así como nitroalcoholes, ceto-alcoholes, éster-alcoholes, cianoalcoholes y otros alcoholes inertemente sustituidos.

Los polialcoholes adecuados incluyen: etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilol-propano, 1,1,1-trimetilol-etano, 1,2,3-trihidroxi-butano, pentaeritritol, xilitol, arabitol, manitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decín-4,7-diol, sacarosa, sorbitol, alquil-glucósidos tales como metil-glucósido y similares. Los poliéter-polioles de bajo peso molecular, en particular aquéllos que tienen un peso equivalente de aproximadamente 350 o menos, más preferiblemente aproximadamente 125-250, también son agentes complejantes útiles.

Los aldehídos adecuados incluyen formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, aldehído valérico, glioxal, benzaldehído, aldehído toluico y similares. Las cetonas adecuadas incluyen acetona, metil etil cetona, 3-pentanona, 2-hexanona y similares.

Éteres adecuados incluyen éteres cíclicos tales como dioxano, trioximetileno y paraformaldehído así como éteres acíclicos tales como éter dietílico, 1-etoxi-pentano, bis(betacloro-etil) éter, metil propil éter, dietoxi-metano, éteres dialquílicos de alquilenos o polialquilenglicoles (tales como éter dimetílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de trietilenglicol y éter dimetílico de octaetilenglicol) y similares.

Las amidas tales como formamida, acetamida, propionamida, butiramida y valeramida son agentes complejantes útiles. Los ésteres tales como formiato de amilo, formiato de etilo, formiato de hexilo, formiato de propilo, acetato de etilo, acetato de metilo, diacetato de trietilenglicol y similares, también se pueden usar. Los nitrilos adecuados incluyen acetonitrilo, propionitrilo y similares. Los sulfuros adecuados incluyen sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de dibutilo, sulfuro de diamilo y similares.

Los agentes complejantes preferidos son terc-butanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, poliéter-polioles con un peso equivalente de aproximadamente 75-350 y éteres dialquílicos de alquilenos y polialquilenglicoles. Agentes complejantes especialmente preferidos son terc-butanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, poliéter-polioles con un peso equivalente de 125-250 y un éter dimetílico de mono-, di- o trietilenglicol. Se prefieren especialmente el terc-butanol y glicol (1,2-dimetoxietano).

Se puede usar un agente complejante con funciones silano, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.348.565, en vez de o además de los agentes complejantes ya mencionados. Como se describe en la presente memoria, el agente complejante con funciones silano se puede polimerizar para formar una película o polímero, opcionalmente sobre un soporte o puede funcionar como un agente de acoplamiento para unir el complejo catalizador a un material de soporte.

Además, el complejo catalizador a menudo contiene una cantidad de agua que está ligada a la red cristalina del complejo. Aunque la cantidad de agua ligada es difícil de determinar, se cree que esta cantidad es típicamente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 3 moles de agua por mol de iones M^1 y M^2 .

Catalizadores a modo de ejemplo incluyen:

Hexacianocobaltato de cinc • zL • aH_2O • $nZnCl_2$;

$Zn[Co(CN)_5NO] \bullet zL \bullet aH_2O \bullet nZnCl_2$;

$Zn_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \bullet zL \bullet aH_2O \bullet nZnCl_2$ (o, p = números positivos, $s=1,5o+p$);

$Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \bullet zL \bullet aH_2O \bullet nZnCl_2$ (o, p, q = números positivos, $s=1,5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de cinc • zL • aH_2O • $nLaCl_3$;

$Zn[Co(CN)_5NO] \bullet zL \bullet aH_2O \bullet nLaCl_3$;

ES 2 338 803 T3

$\text{Zn}[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_p \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nLaCl}_3$ (o, p = números positivos, $s=1,5o + p$);

$\text{Zn}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_p[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_q \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nLaCl}_3$ (o, p, q = números positivos, $s=1,5(o+p)+q$);

5 Hexacianocobaltato de cinc $\bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nCrCl}_3$;

$\text{Zn}[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}] \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nCrCl}_3$;

$\text{Zn}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_p \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nCrCl}_3$ (o, p = números positivos, $s=1,5o + p$);

10 $\text{Zn}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_p[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_q \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nCrCl}_3$ (o, p, q = números positivos, $s=1,5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de magnesio $\bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nZnCl}_2$;

15 $\text{Mg}[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}] \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nZnCl}_2$;

$\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_p \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nZnCl}_2$ (o, p = números positivos, $s=1,5o + p$);

$\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_p[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_q \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nZnCl}_2$ (o, p, q = números positivos, $s=1,5(o+p)+q$);

20 Hexacianocobaltato de magnesio $\bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nLaCl}_3$;

$\text{Mg}[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}] \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nLaCl}_3$;

25 $\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_p \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nLaCl}_3$ (o, p = números positivos, $s=1,5o + p$);

$\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_p[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_q \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nLaCl}_3$ (o, p, q = números positivos, $s=1,5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de magnesio $\bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nCrCl}_3$;

30 $\text{Mg}[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}] \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nCrCl}_3$;

$\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_p \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nCrCl}_3$ (o, p = números positivos, $s=1,5o + p$);

35 $\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_p[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_q \bullet \text{zL} \bullet \text{aH}_2\text{O} \bullet \text{nCrCl}_3$ (o, p, q = números positivos, $s=1,5(o+p)+q$);

así como los diversos complejos tales como los descritos en la columna 3 de la Patente de EE.UU. N° 3.404.109. Los catalizadores de cianuro de metal preferidos incluyen los descritos en las patentes internacionales WO 03/080239 y WO 03/080240.

40 El complejo catalizador DMC puede estar soportado. Un método para preparar un catalizador DMC soportado es por precipitación del catalizador en presencia de un compuesto de policarboxilo o policarboxilato, como se describe en la patente internacional WO 01/04180. También son útiles los catalizadores DMC soportados según se describe en la patente internacional WO 99/44379. Además, se pueden preparar catalizadores DMC soportados como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.348.565.

El complejo catalizador DMC se prepara convenientemente usando métodos de precipitación estándar como se describe, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813, 5.482.908, 5.536.883, 5.589.431, 5.627.120, 5.627.122, 5.639.705, 5.714.428, 5.731.407, 5.780.584, 5.783.513, incorporados todos en la presente memoria como referencia. Además, el catalizador DMC se puede formar directamente como una dispersión en un compuesto precursor, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.429.166 o por una técnica de humedad incipiente como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.423.662.

55 El poliéter producto contiene una o más cadenas de grupos oxialquilenos que están unidas al precursor funcionalizado por un heteroátomo. El heteroátomo es preferiblemente oxígeno y la unión es lo más preferiblemente una unión éter.

El poliéter producto se prepara típicamente con buen rendimiento con solamente pequeñas cantidades de subproductos no deseados. En algunos casos, el producto puede contener una fracción de elevado peso molecular que tiene un peso molecular promedio ponderal de 1,5X o más del producto deseado. Típicamente, cuando está presente esta fracción, constituye aproximadamente 20% o menos, más típicamente menos que aproximadamente 10% del peso total del producto.

65 El poliéter producto se caracteriza en general por tener una buena polidispersidad, típicamente menor que aproximadamente 2,0, más típicamente menor que aproximadamente 1,6 y preferiblemente menor que aproximadamente 1,2, como productos brutos antes de la purificación para retirar especies de alto peso molecular. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se dirigen a limitar su alcance. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

ES 2 338 803 T3

Para todos los Ejemplos, el catalizador DMC es un catalizador preparado de la misma manera que se describe en el Ejemplo 15 de la solicitud de patente internacional publicada WO 03/080239.

5 Ejemplo 1

Propoxilación Catalizada de DMC de Hidroximetilestearato de Metilo (HMS)

Reactivos de Partida

10 Se produce hidroximetilestearato de metilo (0,1223 g) (de oleato de metilo) que contiene catalizador de rodio (el catalizador de funcionalización) de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente internacional WO 04/096744.

15 Óxido de Propileno (0,5895 g).

20 Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070 20=1 p/p (un propoxilato de glicerina de peso molecular 700) (0,0122 g, para proporcionar, 505 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados). Voranol* es una Marca Registrada de The Dow Chemical Company.

25 Todos los reactivos se cargan al vial del reactor sellado en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y se realiza la polimerización a 90°C, durante 21 h. Después de la desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido con nitrógeno para retirar todo el óxido de propileno (PO) no reaccionado, la masa del producto fluido final es 0,7228 g. Esto corresponde a un rendimiento aproximadamente del 100% en la reacción de propoxilación.

Ejemplo 2

Propoxilación DMC de un Compuesto Precursor Funcionalizado de Polihidroxi-Poliéster

30 Un compuesto precursor funcionalizado de polihidroxi-poliéster se forma como sigue. Se añade hidroximetilestearato de metilo (HMS), preparado de una manera similar a como se describe en el ejemplo previo, (76,66 g) y glicerina etoxilada de peso molecular 400 (23,34 g) a un matraz tarado, de tres bocas, de 250 ml, equipado con una barra de agitación magnética, manta térmica, termopar unido a un controlador de temperatura electrónico, trampa Dean-Stark equipada con un condensador enfriado y unida a una entrada de cámara de vacío y barrido de nitrógeno mediante un inserto de aguja por un septo de goma. Se evacúan alternativamente el reactor y el contenido, se rellenan después con nitrógeno varias veces para retirar el aire. La mezcla de HMS y glicerina etoxilada se calienta lentamente a 140°C, durante 45 min, a vacío (100-125 torr) con un ligero barrido de nitrógeno para retirar agua y otros compuestos volátiles. Se mantiene la mezcla esencialmente incolora, clara, a 140°C, durante unos 25 min adicionales con vacío y nitrógeno aplicados.

45 Después se añade 2-etilhexanoato de estaño (II) (0,0171 g) a 140°C, bajo relleno de nitrógeno sin vacío aplicado. Se incrementa la temperatura a 150°C y se añade 2-etilhexanoato de estaño (II) adicional en tres porciones separadas durante 35 min. Se añade un total de 0,1146 g de 2-etilhexanoato de estaño (II) durante el tiempo en que la mezcla de reacción está en el intervalo de temperatura de funcionamiento de 140-150°C. Sólo se observa muy ligero burbujeo y desprendimiento de sustancias volátiles en estas cargas catalíticas y condiciones de reacción.

50 La mezcla de reacción se calienta en incrementos a 160°C, después a 170°C durante 30 min. Durante este periodo de calentamiento, aumenta el burbujeo y la velocidad de recogida del destilado de cabeza. Después se calienta la mezcla a 180°C, a la que el burbujeo y la velocidad de recogida del destilado de cabeza aumenta a aproximadamente 1 ml por 10 min. Después de 30 min, se introduce un barrido de gas nitrógeno lento mediante la aguja insertada en el septo saliendo cuidadosamente el gas del condensador abierto. Se mantiene la mezcla a 180°C, durante un total de 70 min, proporcionando aproximadamente 6 ml de destilado recogido durante este periodo de tiempo. La velocidad de burbujeo y de recogida del destilado disminuye hacia el final del periodo de reacción a 180°C.

55 Después se calienta la mezcla de reacción clara, amarilla pálida, a 190°C, mientras que se mantiene aún un ligero barrido de nitrógeno por la cámara de expansión. Las velocidades de burbujeo y recogida de destilado aumenta ligeramente durante la etapa de calentamiento inicial a 190°C. Se mantiene la mezcla a 190°C, durante aproximadamente 1 h. Se recoge un total de aproximadamente 8-8,5 ml de destilado durante las diversas etapas de calentamiento de 160-190°C, usando un barrido de nitrógeno.

60 Se calienta la mezcla a 200°C, a la que se observa en el líquido un ligero incremento inicial en el burbujeo. Después se aplica vacío [13-17 kPa (100-125 torr)] y un ligero barrido de nitrógeno a la mezcla de reacción a 200°C, para retirar además metanol de la mezcla de reacción y conducir a la transesterificación para formar el compuesto precursor funcionalizado. Se mantiene la mezcla a 200°C a vacío con un barrido de nitrógeno durante un total de 3 h. Se dejan enfriar a temperatura normal el reactor y el compuesto precursor funcionalizado. El compuesto precursor funcionalizado es un fluido amarillo pálido, viscoso, con una masa de producto (92,33 g), cuando se determina por diferencia de masa.

ES 2 338 803 T3

Este compuesto precursor funcionalizado es propoxilado como sigue.

Reactivos de Partida

Compuesto precursor funcionalizado (0,1203 g).

Óxido de Propileno (0,5935 g).

Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070 20:1 p/p (0,0120 g, para proporcionar 496 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y la polimerización se realiza a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno para retirar el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,7255 g. Esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente 100% en la reacción de propoxilación.

Ejemplo Comparativo 3

Propoxilación de Aceite de Soja Epoxidado con Abertura de Anillo

Se añade plastificante EPO FLEXOL™ un aceite de soja epoxidado, disponible en The Dow Chemical Company, Midland MI, (250,0 g, 7,0% en peso de epóxido O, aproximadamente 1,09 moles de epóxido) y metanol (250 g, 7,80 moles), a un matraz de tres bocas, de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, condensador con entrada en la parte superior de nitrógeno/vacío, manta térmica y una sonda termopar conectada a un controlador de temperatura electrónico. Mientras se agita a 31 rad/s (300 rpm), se evacúa la mezcla de dos fases y se vuelve a cargar con nitrógeno varias veces para retirar el aire. Después se calienta la mezcla a 65°C mientras se agita a 31 rad/s (300 rpm). A aproximadamente 50°C, la mezcla se hace una disolución homogénea, amarilla pálida, clara.

Se enjuagan cuidadosamente perlas de resina de intercambio iónico MSC-1 DOWEX* (*Marca registrada de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan) (50 g) con metanol caliente, después agua, después extensamente con metanol caliente para retirar cuerpos coloreados y agua. Se secan después al aire brevemente las perlas a vacío, proporcionando una masa recuperada de 46,2 g. Se destilan a vacío los líquidos filtrados combinados con un ligero barrido de nitrógeno en un evaporador rotatorio a la temperatura del baño de 60°C mientras disminuye gradualmente la presión a 1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr). Después de 1 h a 60°C/1,3 - 2,0 kPa (10 -15 torr), se aumenta la temperatura del baño a 70°C y se destila además la mezcla durante 2 h, a 70°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr) con un ligero barrido a vacío. El compuesto precursor funcionalizado final (262,7 g) es un aceite amarillo dorado pálido, claro, con 5,158% de hidroxilo por valoración y un índice de acidez de 0,006 meq/g.

En el enfriamiento a temperatura ambiente (24°C), la mezcla de reacción consiste en una disolución amarilla pálida, homogénea, clara, más perlas de resina. Se filtra a vacío la mezcla para retirar las perlas de resina de intercambio iónico MSC-1 DOWEX* y se enjuagan las perlas varias veces con metanol. Las perlas secadas al aire se secan brevemente al aire, proporcionando una masa recuperada de 46,2 g. Se destilan a vacío los líquidos filtrados combinados con un ligero barrido de nitrógeno en un evaporador rotatorio a la temperatura del baño de 60°C mientras disminuye gradualmente la presión a 1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr). Después de 1 h a 60°C/1,3 - 2,0 kPa (10 -15 torr), se aumenta la temperatura del baño a 70°C y se destila además la mezcla durante 2 h, a 70°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr) con un ligero barrido a vacío. El compuesto precursor funcionalizado final (262,7 g) es un aceite amarillo dorado pálido, claro, con 5,158% de hidroxilo por valoración y un índice de acidez de 0,006 meq/g.

El compuesto precursor funcionalizado (aceite amarillo ligeramente dorado) es propoxilado como sigue.

Reactivos de Partida

Compuesto precursor funcionalizado (0,1246 g).

Óxido de Propileno (0,5895 g).

Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070 20:1 p/p (0,0120 g, para proporcionar 496 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y la polimerización se realiza a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno para retirar el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,7262 g. Esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente 100% en la reacción de propoxilación.

ES 2 338 803 T3

Ejemplo Comparativo 4

Propoxilación de Aceite de Soja Epoxidado con Abertura del Anillo

5 Se añade aceite de soja (200 g) a un matraz de tres bocas de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, condensador enfriado, manta térmica y una sonda termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura. Se calienta la mezcla a 50°C y se agita a 73 rad/s (700 rpm).

10 Se añaden peróxido de hidrógeno acuoso al 50% (74,8 g totales) y ácido fórmico al 90% (16,9 g totales), cada uno de manera secuencial, en cuatro porciones a la mezcla de reacción a 50°C y agitando a 73 rad/s (700 rpm) durante un periodo de adición de 2 h 15 min., con 30-70 min entre adiciones. En cada adición, se añade un cuarto de la carga total de peróxido de hidrógeno seguido por un cuarto de la carga de ácido fórmico total. Se observa típicamente una curva exotérmica suave después de cada adición de peróxido de hidrógeno/ácido fórmico con una temperatura máxima de 60°C, observado durante las cuatro etapas de adición.

15 Se deja agitar la reacción a un valor de ajuste de 50°C, proporcionado con calentamiento periódico, cuando se requiera, mediante la manta térmica y el enfriamiento proporcionado, cuando se requiera, por aire frío de una pistola de calor. La mezcla mantiene una temperatura de reacción entre 50-65°C por el calor exotérmico de reacción durante unos 45 min de agitación adicionales.

20 En este momento, se calienta la mezcla de reacción de color naranja pálido a un valor de ajuste de 60°C y se aumenta la agitación a 84 rad/s (800 rpm). De nuevo, el calor exotérmico de reacción mantiene la temperatura de la reacción a 60-65°C con calentamiento periódico externo sólo y/o enfriamiento con aire durante la siguiente h de reacción. Se deja agitar la mezcla a 84 rad/s (800 rpm) y temperatura de reacción de 60-65°C durante un total de 8 h, después se deja enfriar a temperatura normal (25°C) con agitación. A 25°C, la mezcla es una emulsión opaca, amarilla muy pálida.

25 Se añade acetato de etilo (100 ml) y se vuelve a calentar la mezcla a 60°C mientras se agita a 84 rad/s (800 rpm). Después se transfiere la disolución caliente a un embudo de decantación. Se usa acetato de etilo adicional (100 ml, 200 ml totales) para enjuagar el reactor y diluir además la mezcla de reacción. Se retira la capa acuosa inferior (54 g, pH = 1) de la capa orgánica amarilla pálida. Se lava después la capa orgánica cuatro veces con porciones de 100 ml de agua para cada lavado. Se añade una pequeña porción de acetato de etilo durante cada lavado para ayudar en la separación de fases y ayudar a clarificar las capas. Se retira una capa de desecho emulsionada muy pequeña con cada separación por lavado con agua. El lavado con agua final (cuarto) es de aproximadamente pH = 2.

30 Después se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua fijada a 60°C. Se reduce lentamente la presión a 1,3 - 2,0 kPa (10 - 15 torr), durante la destilación hasta completar la eliminación del volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el aceite a 60°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr), durante 2 h, proporcionando un producto de soja epoxidado (217,8 g) como un aceite amarillo pálido.

35 Se añade el aceite de soja epoxidado (200,0 g, aproximadamente 7% en peso de oxígeno de epóxido, aproximadamente 0,875 moles de epóxido) y ácido acético glacial (105 g, 1,75 moles) a un matraz de 500 ml. Se distribuye la mezcla para proporcionar una disolución clara. Se enjuagan cuidadosamente de manera secuencial, perlas de resina de intercambio iónico MSC-1 de DOWEX* (50 g) con cloruro de metileno, metanol, agua, metanol, después finalmente con cloruro de metileno. Se secan después al aire brevemente las perlas a vacío, proporcionando 37 g de perlas de resina de intercambio iónico MSC-1 de DOWEX* enjuagadas y secas. Se añaden las perlas de intercambio iónico a la mezcla de reacción que contiene el aceite de soja epoxidado y ácido acético. Después se añade agua (31,3 g) a la mezcla, proporcionando una fase líquida ligeramente turbia.

40 Se pone el matraz en un baño de agua a 70°C y se mezcla el contenido por rotación con un motor evaporador rotatorio eléctrico. En 3 h, la fase líquida inicialmente turbia se hace esencialmente clara. Se deja agitar la reacción a 70°C, durante 4,5 h, después se deja enfriar a temperatura ambiente (25°C) y se agita unas 16 h adicionales.

45 Se vuelve a calentar la mezcla a 70°C y se filtra a vacío por un embudo de vidrio poroso, para retirar las perlas de intercambio iónico. Se enjuagan las perlas y el filtro con acetato de etilo, después se enjuaga extensamente con agua. El líquido filtrado resultante se destila en un evaporador rotatorio a la temperatura del baño de 90°C y vacío final <1,3 kPa (10 torr) durante 3 h, para proporcionar 207,3 g de aceite.

50 Se vuelve a disolver el aceite en ácido acético glacial (200 ml) y se añaden las perlas de resina de intercambio iónico MSC-1 de DOWEX* recuperadas (enjuagadas y secadas al aire). Se deja que reaccione la mezcla durante 2,5 h, a 90°C, en un baño de agua, usando el mismo método de mezclado rotatorio que antes. Se separan las perlas del producto líquido por filtración a vacío y se enjuagan las perlas con acetato de etilo y agua. El líquido filtrado resultante se destila en un evaporador rotatorio a la temperatura del baño de 90°C y vacío final <1,3 kPa (10 torr), durante 2 - 3 h, para proporcionar 203,6 g de aceite naranja, claro.

55 El compuesto precursor funcionalizado (aceite naranja claro) es propoxilado como sigue.

ES 2 338 803 T3

Reactivos de Partida

Compuesto Precursor Funcionalizado (aceite naranja claro) (0,1212 g).

Óxido de Propileno (0,5914 g).

Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070, 20:1 p/p (0,0121 g, para proporcionar 501 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y la polimerización se realiza a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno para retirar el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,7240 g. Esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente 100% en la reacción de propoxilación.

Ejemplo Comparativo 5

Propoxilación de Oleato de Metilo Epoxidado con Abertura de Anillo

Se añade oleato de metilo al 70% (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) (395 g) a un matraz Erlenmeyer de 1 litro con una barra de agitación magnética. Se calienta a 50°C el matraz que contiene el oleato de metilo mientras se agita en un baño de agua calentada. Se añaden disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 50% (113,2 g) y ácido fórmico al 90% (25,6 g) cada una secuencialmente, en cuatro porciones iguales, a la mezcla de reacción bien agitada, durante 90 min. Para cada adición, se añade un cuarto de la carga total de peróxido de hidrógeno, seguido por un cuarto de la carga total de ácido fórmico. Se observa una ligera exoterma (típicamente 4-6°C) después de cada adición de peróxido de hidrógeno/ácido fórmico.

Después de la carga final de peróxido de hidrógeno/ácido fórmico, la temperatura de reacción continúa aumentando lentamente a 65°C en el baño de agua a 50°C. Se deja agitar la mezcla en el baño de agua a 50°C, durante unas 8 h adicionales, después de la adición final de peróxido de hidrógeno/ácido fórmico, después se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se agita durante 8 h.

Se calienta lentamente la mezcla de reacción de dos fases a 60°C, durante 3 h, usando un baño de agua. Se añade acetato de etilo (200 ml) a la mezcla a 60°C y se vierte la disolución caliente en un embudo de decantación. Se añaden acetato de etilo (200 ml) y agua (50 ml) adicionales y se deja que se separen las fases orgánica y acuosa. Está presente una capa de emulsión ligera (desecho) en la interfase orgánica/acuosa. Se separa la capa acuosa inferior junto con capa de desecho.

Se lava la capa orgánica seis veces con agua (100 ml cada lavado). Después se destila la capa orgánica en un evaporador rotatorio a una temperatura del baño de 60°C, mientras se aumenta gradualmente el vacío a 2,7 kPa (20 torr). Una vez destilado el volumen del disolvente, se desvolatiliza además el aceite resultante a 60°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr), durante 2,5 h. El producto final oleato de metilo epoxidado (417,3 g) es un aceite amarillo pálido, claro.

Se añade el oleato de metilo epoxidado (250 g) y metanol (250 g) a un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, condensador con entrada por la parte superior de nitrógeno/vacío, manta térmica y una sonda termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura.

Se remojan cuidadosamente perlas de resina de intercambio iónico MSC-1 de DOWEX* (50,0 g) y se enjuagan con metanol, después se filtra a vacío y se seca al aire brevemente a vacío, proporcionando 44,3 g de perlas de resina de intercambio iónico MSC-1 de DOWEX*, enjuagadas y secas. Se añaden las perlas tratadas con metanol al reactor, que contiene el oleato de metilo epoxidado y metanol. Mientras se agita a 31 rad/s (300 rpm), se evacúa la mezcla y se vuelve a llenar con nitrógeno seis veces para retirar el aire. Después se calienta la mezcla a 65°C y se aumenta la velocidad de agitación a 52 rad/s (500 rpm). Se deja agitar la mezcla de reacción a 65°C, a 52 rad/s (500 rpm), durante 12 h. Se deja que se enfríe después la mezcla a 25°C y se continúa con agitación a 52 rad/s (500 rpm) durante unas 5 h adicionales.

A temperatura ambiente (25°C), la mezcla de reacción consiste en una disolución amarilla pálida, homogénea, clara, más perlas de resina. Se filtra a vacío la mezcla para retirar las perlas de resina de intercambio iónico MSC-1 de DOWEX* y se enjuagan las perlas varias veces con metanol para retirar producto ocluido. Se destilan a vacío los líquidos filtrados combinados con un ligero barrido de nitrógeno en un evaporador rotatorio a una temperatura del baño de 60°C, mientras disminuye gradualmente la presión a 2,7 kPa (20 torr). Después de eliminar el destilado principal de metanol, se desvolatiliza además la mezcla durante 3 h, a 60°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr) con un ligero barrido a vacío. El compuesto precursor funcionalizado (oleato de metilo epoxidado con apertura de anillo) (261,6 g) es un aceite amarillo ligeramente dorado, claro, con 4,374% de hidroxilo por valoración y un índice de acidez de 0,02 meq/g.

El compuesto precursor funcionalizado (aceite amarillo ligeramente dorado) es propoxilado como sigue.

ES 2 338 803 T3

Reactivos de Partida

Compuesto precursor funcionalizado (0,1234 g).

5 Óxido de Propileno (0,5934 g).

Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070, 20:1 p/p, (0,0125 g, para proporcionar 514 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

10 Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y la polimerización se realiza a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno, para retirar el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,7288 g. Esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente 100% en la reacción de propoxilación.

15 Ejemplo Comparativo 6

20 Propoxilación de Oligómero de Ácido Oleico con Abertura del Anillo, Epoxidado

Se añade ácido oleico (Sigma-Aldrich, grado téc.) (20 g) y ácido acético (1,42 g) a un matraz Erlenmeyer de 250 ml que contiene una barra de agitación magnética. Mientras se agita la mezcla a 25°C, se añade lentamente, gota a gota, ácido sulfúrico al 96% (1,6 g), el catalizador ácido, a la mezcla de ácido oleico/ácido acético. La mezcla se vuelve de color naranja ligeramente más oscuro añadiendo el ácido sulfúrico. Se pone la mezcla de reacción en un baño de agua a 40°C.

30 Mientras se agita en el baño de agua a 40°C se añade peróxido de hidrógeno acuoso al 30% (8,20 g) en pequeñas porciones durante 15 min. La temperatura de la mezcla sube a 55°C y llega a ser amarilla pálida durante las etapas tempranas de la adición de peróxido de hidrógeno. Se deja agitar la emulsión amarilla pálida resultante durante 16,5 h en el baño de agua a 40°C. Durante este tiempo de reacción adicional, la mezcla llega a ser una pasta de color crema que no se puede agitar.

35 Se calienta lentamente la pasta que no se puede agitar en el baño de agua de 40°C a 75°C y se deja que reaccione durante 2 h. Durante el calentamiento a 75°C, la mezcla llega a ser una disolución agitable (emulsión). Después se añade agua (100 ml) a la emulsión a 75°C, haciendo que la temperatura disminuya a 55°C. Después se retira la mezcla de reacción del baño de agua y se deja enfriar además mientras se agita. A medida que disminuye la temperatura a aproximadamente 50°C, empieza a formarse un sólido en la mezcla haciendo difícil la agitación magnética.

40 Se añade acetato de etilo (75 ml), proporcionando una capa orgánica superior, clara, más capa acuosa. Se transfiere la mezcla a un embudo de decantación y se retira la capa acuosa inferior. La capa orgánica se lava además 3 veces con agua. Se añaden pequeñas porciones de acetato de etilo adicionales durante cada lavado con agua para mantener una capa orgánica clara. Después se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con el baño de agua mantenido a 80°C, para mantener el producto fundido. Se reduce lentamente la presión durante la destilación hasta que es completa la eliminación del volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el producto fundido a 80°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr), proporcionando un aceite amarillo pálido, viscoso, claro (21,8 g) cuando está caliente. El aceite solidifica a un sólido ligeramente coloreado en el enfriamiento.

50 El compuesto precursor funcionalizado (aceite amarillo pálido) es propoxilado como sigue.

Reactivos de Partida

Compuesto precursor funcionalizado (0,1226 g).

55 Óxido de Propileno (0,5941 g).

60 Composición catalítica en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070, 20:1 p/p (0,0486 g, para proporcionar 1.940 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

65 Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y se realiza la polimerización a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno para retirar todo el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,7653 g. Esto corresponde a un rendimiento del 100% en la reacción de propoxilación.

ES 2 338 803 T3

Ejemplo Comparativo 7

Propoxilación de un Oligómero de Ácido Oleico Epoxidado/con Abertura Parcial del Anillo

Se añade ácido oleico (Sigma-Aldrich, grado téc.) (290 g) a un matraz de tres bocas de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, puerto de adición con interrupción de vidrio, manta térmica y una sonda termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura. Se calienta la mezcla a 50°C y se agita a 73 rad/s (700 rpm). Se añaden peróxido de hidrógeno acuoso al 50% (74,8 g totales) y ácido fórmico al 90% (16,9 g totales), cada uno de manera secuencial, en cuatro porciones, a la mezcla de reacción a 50°C y agitación a 73 rad/s (700 rpm) durante un periodo de adición de 2 h con 30-50 min entre adiciones. En cada adición, se añade un cuarto de la carga total de peróxido de hidrógeno seguido por un cuarto del ácido fórmico total. El ácido fórmico actúa como el catalizador de epoxidación y una porción puede reaccionar con el ácido oleico epoxidado. Se observa típicamente una curva exotérmica suave después de cada adición de peróxido de hidrógeno/ácido fórmico con una temperatura máxima de 61°C, observada durante las cuatro etapas de adición.

Se deja agitar la reacción a un valor de ajuste de 50°C, proporcionando calentamiento periódico, cuando se requiera, mediante la manta térmica y el enfriamiento proporcionado, cuando se requiera, por aire frío de una pistola de calor. La mezcla mantiene una temperatura de reacción entre 50-60°C por el calor exotérmico de reacción durante unas 1,5 h adicionales de agitación.

En este momento, se calienta la mezcla de reacción de color melocotón pálido a un valor de ajuste de 60°C. De nuevo, el calor exotérmico de reacción mantiene la temperatura de la reacción a 60-65°C con calentamiento externo sólo periódico y/o enfriamiento al aire. Se deja agitar la mezcla a 73 rad/s (700 rpm) y temperatura de reacción de 60-65°C, durante unas 3 h adicionales, hasta que disminuye la naturaleza exotérmica de la reacción.

Después se aumenta la agitación a 84 rad/s (800 rpm) y se agita la mezcla a 60°C durante unas 5 h adicionales, después se deja enfriar a temperatura normal. A 25°C, la mezcla está constituida por una emulsión rosa pálido, ligeramente pastosa. Se añade acetato de etilo (100 ml) y se transfiere la mezcla a un embudo de decantación. Se usa acetato de etilo adicional (300 ml, 400 ml totales) para enjuagar el reactor y diluir además la mezcla de reacción. La capa orgánica turbia se hace clara con un ligero calentamiento usando una pistola de calor. Se retira la capa acuosa inferior (20 ml) de la capa orgánica de color melocotón pálido.

Después se lava la capa orgánica cinco veces con porciones de 100 ml de agua. Se retira una capa de desecho emulsionada muy pequeña, con cada separación por lavado con agua. Después se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua ajustada a 60°C. Se reduce lentamente la presión a 1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr) durante la destilación hasta que termina la eliminación del volumen del disolvente durante un periodo de destilación de 2,5 h. Se desvolatiliza además el producto fundido a 70°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr), durante 30 min., proporcionando un aceite de color melocotón (317,1 g) cuando está caliente. El aceite solidifica a un sólido de color melocotón en el enfriamiento. El precursor funcional tiene 5,038% de OH y un índice de acidez de 2,313 meq/g.

El compuesto precursor funcionalizado (sólido de color melocotón) es propoxilado como sigue.

Reactivos de Partida

Compuesto precursor funcionalizado (0,1223 g).

Óxido de Propileno (0,7880 g).

Composición catalítica en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070, 20:1 p/p (0,0121 g, para proporcionar 394 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y la polimerización se realiza a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno para retirar el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,7466 g. Esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente 78% en la reacción de propoxilación.

Ejemplo Comparativo 8

Propoxilación de una Mezcla de Ácido Oleico/Ácido Adípico Oligomerizado Epoxidado/con Abertura de Anillo Parcial

Se añade ácido oleico (Sigma-Aldrich, grado téc.) (270 g) y ácido adípico (30 g) a un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, puerto de adición con interruptor de vidrio, manta térmica y una sonda

ES 2 338 803 T3

termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura. El ácido adípico no es completamente soluble en la mezcla de reacción a 25°C.

5 Se añade una primera porción de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% (19,1 g) a la mezcla de ácido oleico/ácido adípico a 25°C, mientras se agita a 63 rad/s (600 rpm). Después se añade ácido sulfúrico acuoso al 50% (40 g), el catalizador ácido, a la mezcla agitada a 25°C. La temperatura de reacción aumenta a 30°C con la adición del ácido sulfúrico.

10 Después se calienta la mezcla a un valor de ajuste de 50°C mientras se agita a 63 rad/s (600 rpm). La temperatura sube a 58°C debido al calor de reacción exotérmico, adicional. Después de 30 min de reacción, se añade una segunda porción de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% (25,0 g) a la mezcla de reacción a 50°C. Después de agitar durante 1,5 h, a 50°C, se añadieron las porciones tercera (31,5 g) y cuarta (43,3 g) de peróxido de hidrógeno acuoso al 30%, a la mezcla de reacción agitada a 50°C. Se añadió un total de 118,9 g de peróxido de hidrógeno al 30%, durante el periodo de reacción de 2 h.

15 Se sustituye el interruptor de vidrio por un condensador enfriado y se calienta lentamente la mezcla en etapas a un valor de ajuste de 80°C, durante 1 h. Una exoterma suave pero continua requiere un calentamiento alterno y un enfriamiento ocasional del reactor para mantener la temperatura de reacción a 80-85°C. Después de 1 h, se estabiliza la temperatura y se mantiene a 80°C con calentamiento externo usando la manta térmica. Se permite que reaccione la emulsión de color melocotón durante unas 14 h adicionales a 80°C mientras se agita a 63 rad/s (600 rpm).

20 Se añade acetato de etilo (200 ml) a la emulsión de color melocotón a 80°C mientras se agita a 63 rad/s (600 rpm). Después se reduce la agitación a 26 rad/s (250 rpm) y se deja que se enfríe la mezcla a 25°C. Se transfiere la mezcla a un embudo de decantación. Se observa una pequeña cantidad de sólido en la mezcla producto. Se usa acetato de etilo adicional (500 ml, 700 ml totales) para enjuagar el reactor y diluir además la mezcla de reacción. Se retira la capa acuosa inferior de la capa orgánica de color melocotón pálido.

30 Después se lava la capa orgánica varias veces con agua caliente (60-80°C). Se calienta el sólido en la capa orgánica disuelto como la fase orgánica, mediante los lavados con agua caliente. Se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua ajustada a 80°C. Se reduce lentamente la presión a 1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr) durante la destilación hasta que termina la eliminación del volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el producto fundido a 80°C/1,3 - 2,0 kPa (10 - 15 torr), proporcionando un aceite amarillo pálido (310,5 g) cuando está caliente. El aceite solidifica a un sólido blanco en el enfriamiento. El compuesto precursor funcionalizado tiene 4,704% de OH y un índice de acidez de 3,239 meq/g.

35 El compuesto precursor funcionalizado (sólido blanco) es propoxilado como sigue.

Reactivos de Partida

40 Precursor funcionalizado (sólido blanco) (0,1211 g).

Óxido de Propileno (0,7872 g).

45 Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070, 20:1 p/p (0,0121 g, para proporcionar 394 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

50 Se cargan todos los reactivos en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y se realiza la polimerización a 90°C, durante 21 h, según el método de ensayo descrito. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, en un barrido de nitrógeno para eliminar todo el PO no reaccionado, la masa producto de fluido final es 0,9205 g. Esto corresponde a un rendimiento del 100% en la reacción de propoxilación.

55 Ejemplo Comparativo 9

Propoxilación de Oleato de Metilo Formoxilado

60 Se añaden oleato de metilo (Aldrich, grado téc.) (300 g) y acetato de propilo (50 g) a un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, condensador con entrada por la parte superior de vacío/nitrógeno, manta térmica y una sonda termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura.

65 Mientras se agita a 31 rad/s (300 rpm) se añade ácido fórmico al 95-97% (400 g) a la mezcla de oleato de metilo/acetato de propilo. La adición de la aproximadamente primera mitad del ácido fórmico proporciona una disolución homogénea. La adición de la carga restante de ácido fórmico proporciona una mezcla de dos fases. Se añade ácido perclórico acuoso al 70% (1 g) a la mezcla de dos fases mientras se agita. La mezcla de dos fases se vuelve parda más oscura con la adición del ácido perclórico.

ES 2 338 803 T3

Se aumenta la velocidad de agitación a 52 rad/s (500 rpm) y se evacúa la mezcla, después se vuelve a llenar con nitrógeno 10 veces para retirar el aire. Después se calienta la mezcla a 100°C mientras se agita a 52 rad/s (500 rpm) bajo nitrógeno. A medida que aumenta la temperatura, la mezcla se hace de color mucho más oscuro y más homogénea. A 90-95°C, la mezcla es pardo-rojiza oscura y esencialmente homogénea.

Se permite que reaccione la mezcla a 100°C, durante 19 h, mientras se agita a 52 rad/s (500 rpm) bajo nitrógeno. Después se enfría la disolución parda muy oscura a 60°C y se añade agua (200 ml totales) en porciones de 4 X 50 ml. Cada carga de 50 ml de agua proporciona más separación de fases en una capa superior oscura y capa inferior principalmente acuosa, de color más pálido. Se deja enfriar la mezcla de dos fases a 25°C y se vierte en un embudo de decantación usando acetato de etilo (50 ml) para enjuagar el reactor.

Se separa la capa acuosa inferior (508 g) de la capa orgánica superior oscura y se mantiene. Se lava la capa orgánica oscura con agua (200 ml) y se combina la fase acuosa inferior, incolora, con la capa acuosa previamente separada (739 g totales). Se lava la capa orgánica una segunda vez con agua (100 ml), que se combina con las capas acuosas previas (855 g totales). Se transfiere la capa orgánica a un matraz Erlenmeyer, con enjuagues de acetato de etilo del embudo de decantación.

Se transfiere la capa acuosa combinada a un embudo de decantación. Se añade acetato de etilo (100 ml) sin separación de fases. Se añade de nuevo acetato de propilo (100 ml) sin separación de fases. La adición de diclorometano (50 l) proporciona finalmente la separación de fases como una capa superior naranja, minoritaria, más capa inferior amarilla pálida, mayoritaria. Se separan las fases de la capa inferior (850 g) y se desecha. Se lava la capa superior con agua (50 g) y se separa la capa acuosa incolora, clara y se desecha. Se combina la capa orgánica naranja con la capa orgánica lavada previamente en el matraz Erlenmeyer.

Se añade agua (200 ml) a la capa orgánica en el matraz Erlenmeyer. Se añade carbonato de calcio (25 g totales) en porciones pequeñas mientras se agita hasta que se neutraliza la capa acuosa. Se transfiere la mezcla a un embudo de decantación y se retira la fase acuosa junto con una capa de emulsión ("desecho") en la interfase de las fases. Después se lava la capa orgánica dos veces con agua (200 ml cada lavado) con una capa de desecho pequeña retirada con cada lavado con agua.

Se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua ajustada a 60°C. Se reduce lentamente la presión a 1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr) durante la destilación hasta que se elimina el volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el producto a 60°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr), proporcionando un aceite pardo oscuro (310,3 g) cuando está caliente. Se forma algo de precipitado sólido en la mezcla en el enfriamiento a temperatura ambiente.

Se añade producto de la formoxilación de oleato de metilo (50,0 g) y metanol (45,0 g) a un matraz de 250 ml de una sola boca. Se distribuye la mezcla para proporcionar una disolución parda pálida, homogénea. Se añade ácido sulfúrico al 96% (0,48 g), el catalizador ácido, proporcionando una disolución ligeramente más oscura. Se pone el matraz en un baño de agua a 60°C en un rotoevaporador para permitir el mezclamiento rotacional. Se agita la mezcla por rotación en el baño de agua a 60°C, durante 16 h.

Se transfiere la mezcla a un embudo de decantación junto con acetato de etilo (100 ml) usado para enjuagar el reactor. Se lava la capa orgánica oscura con agua (100 ml) y se separa la fase acuosa inferior. Se lava después la capa orgánica varias veces con porciones (50 ml cada una) de agua adicionales.

Se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua ajustada a 80°C. Se reduce lentamente la presión a 1,3 kPa (10 torr) durante la destilación hasta que se elimina el volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el compuesto producto precursor funcionalizado a 80°C/1,3 kPa (10 torr), durante 2 h, proporcionando un aceite pardo-anaranjado oscuro, claro (48,5 g).

El compuesto precursor funcionalizado (aceite pardo-anaranjado oscuro, claro) es propoxilado como sigue.

Reactivos de Partida

Precursor funcionalizado (aceite pardo-anaranjado oscuro) (0,1202 g).

Óxido de Propileno (0,5939 g).

Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070, 20:1 p/p (0,0122 g, para proporcionar 504 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y se realiza la polimerización a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno para retirar todo el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,7262 g. Esto corresponde a un rendimiento del 100% en la reacción de propoxilación.

ES 2 338 803 T3

Ejemplo Comparativo 10

Propoxilación de un Oleato de Metilo Formoxilado, que se trató con Peróxido de Hidrógeno

5 Se añadieron oleato de metilo (Aldrich, grado téc.) (254,0 g) y acetato de propilo (50 g) a un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, condensador con una entrada por la parte superior de vacío/nitrógeno, manta térmica y una sonda termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura.

10 Mientras se agita a 31 rad/s (300 rpm), se añade ácido fórmico al 95-97% (95,9 g) a la mezcla de oleato de metilo/acetato de propilo, proporcionando una disolución naranja, homogénea, clara. Se añade ácido perclórico acuoso al 70% (0,5 g) a la mezcla mientras se agita. La mezcla homogénea se vuelve parda-anaranjada más oscura con la adición del ácido perclórico.

15 Se aumenta la velocidad de agitación a 42 rad/s (400 rpm) y se evacúa la mezcla, después se vuelve a cargar con nitrógeno 8 veces para retirar el aire. Después se calienta la mezcla a 100°C mientras se agita a 42 rad/s (400 rpm) bajo nitrógeno. A medida que aumenta la temperatura, la mezcla se vuelve de color más oscuro. A 100°C, la mezcla es pardo-rojiza oscura.

20 Se permite que reaccione la mezcla a 100°C, durante 8 h, mientras se agita a 42 rad/s (400 rpm) bajo nitrógeno. Se apaga después el calentamiento y se deja enfriar la mezcla a 25°C y se agita durante unas 13 h adicionales. Se añade agua (150 g) a la mezcla de reacción parda oscura mientras se agita, proporcionando una disolución pardo-anaranjada más pálida. Se añade peróxido de hidrógeno acuoso al 50% (17 g) a la disolución a 25°C. Se aumenta la agitación a 63 rad/s (600 rpm) y se calienta la mezcla a un valor de ajuste de 50°C. Se agita la mezcla a 50°C durante 1 h 45 min, proporcionando una disolución emulsionada naranja pálido.

25 Se añade después una segunda porción de peróxido de hidrógeno al 50% (17 g, 34 g totales) a la mezcla a 50°C mientras se agita a 63 rad/s (600 rpm). Se deja agitar la mezcla a 50°C, durante 15 min, después se aumenta la temperatura a 70°C. Se agita la mezcla a 70°C, durante 50 min. Se añade una porción final de peróxido de hidrógeno al 50% (14,5 g; 48,5 g totales) a la mezcla de reacción amarillo brillante a 70°C. Se permite que reaccione la mezcla a 70°C, durante unas 2,5 h adicionales, mientras se agita a 63 rad/s (600 rpm). Se detiene el calentamiento y la agitación y se deja enfriar la mezcla a 25°C.

30 Se transfiere la mezcla de reacción a un embudo de decantación junto con enjuagues del reactor con acetato de etilo (50 ml). Se lava la capa orgánica cuatro veces con agua. Se añade óxido de cinc en polvo en pequeñas porciones a la capa orgánica hasta que la disolución es neutra al papel de tornasol. Después se lava la capa orgánica tres veces adicionales con agua. Se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua fijada a 60°C. Se reduce lentamente la presión a 2,7 kPa (20 torr) durante la destilación hasta que se retira el volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el producto a 60°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr), durante 3 h, proporcionando un aceite dorado oscuro (273,2 g). Se forma algo de empañamiento en la mezcla con el enfriamiento a temperatura ambiente.

40 Se añade el aceite dorado oscuro, producto (200,0 g) a un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark equipada con un condensador con una entrada en la parte superior de nitrógeno, manta térmica y una sonda termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura. Se calienta el contenido del reactor a 60°C mientras se agita a 42 rad/s (400 rpm).

50 Se añade una disolución de ácido sulfúrico al 96% (1,90 g), el catalizador de funcionalización, disuelto en metanol (179 g) al contenido del reactor a 60°C, mientras se agita a 42 rad/s (400 rpm), proporcionando una disolución naranja clara. A los 5 min, se observó algo de burbujeo y ligero reflujo en la mezcla de reacción a 60°C. Se aumenta la temperatura de reacción a 64°C para permitir la separación y la recogida del destilado de cabeza (16 ml) durante 1 h. El reflujo y el burbujeo en la mezcla de reacción disminuyen significativamente hacia el final de este periodo de tiempo.

55 Se aumenta la temperatura de reacción a 66°C para permitir la separación y recogida de destilado de cabeza adicional (15 ml) durante 1 h. Después se aumenta la temperatura de reacción a 70°C para permitir la separación y recogida de destilado de cabeza adicional (23 ml) durante 1 h. Se apaga entonces el calor y se deja enfriar la mezcla de reacción a 25°C.

60 Se transfiere la mezcla a un embudo de decantación junto con acetato de etilo (100 ml) usado para enjuague del reactor. Se lava mucho la capa orgánica ámbar oscuro con agua hasta que los lavados acuosos son sólo ligeramente ácidos a neutros mediante papel de tornasol. Se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua fijada a 60°C. Se reduce lentamente la presión a 2,7 kPa (20 torr) durante la destilación hasta que se retira el volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el producto a 60°C/ 1,3 - 2,0 kPa (10 - 15 torr), proporcionando un aceite naranja-ambarino oscuro (199,5 g) cuando está caliente. Se observa algo de cristalización a medida que se enfría el precursor funcionalizado, producto, a temperatura normal.

65 El compuesto precursor funcionalizado (aceite naranja-ambarino oscuro) es propoxilado como sigue.

ES 2 338 803 T3

Reactivos de Partida

Precursor funcionalizado, aceite naranja-ambarino oscuro (0,1233 g).

Óxido de Propileno (0,5924 g).

Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol* 2070, 20:1 p/p (0,0120 g, para proporcionar 495 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y la polimerización se realiza a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno para retirar el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,7280 g. Esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente 100% en la reacción de propoxilación.

Ejemplo Comparativo 11

Propoxilación de un Aducto Diels-Alder con Abertura del Anillo de un Éster Metílico de Ácido Graso (FAME, por sus siglas en inglés)

Se añade aceite de soja (600,0) a un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, un condensador enfriado con una entrada en la parte superior de nitrógeno, manta térmica y una sonda termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura. Se calienta el contenido del reactor a 50°C mientras se agita a 42 rad/s (400 rpm).

Se añaden gránulos de hidróxido de sodio (1,21 g) a metanol (131,7 g) en un matraz Erlenmeyer tapado con un septo equipado con una barra de agitación magnética. Se agita la mezcla con ligero calentamiento hasta que se disuelve el hidróxido de sodio. Después se añade la disolución de hidróxido de sodio en metanol al aceite de soja agitado, a 50°C, en el reactor de 1 litro junto con un enjuague de metanol pequeño del matraz Erlenmeyer. Se calienta la mezcla combinada a un valor de ajuste de 60°C y se aumenta la agitación a 73 rad/s (700 rpm).

Se agita la mezcla amarilla emulsionada a 60°C, durante 5 min, después se aumenta la temperatura a 70°C. Se permite que reaccione la mezcla a 70°C, durante 3,5 h, mientras se agita a 73 rad/s (700 rpm). La mezcla permanece emulsionada mientras se agita durante el periodo de reacción completo a 70°C. Cuando se detiene la agitación, se separan las fases de la mezcla en dos fases claras.

Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se transfiere a un embudo de decantación con enjuagues de metanol. Los enjuagues de metanol producen una capa de emulsión de la mezcla de dos fases, clara, previa. Después se añade agua, pero no ayuda a romper la capa de emulsión. Se añade ácido clorhídrico hasta que la fase acuosa inferior es ligeramente ácida al papel de tornasol. Esto asimismo no ayuda a romper la capa de emulsión.

Se añade acetato de etilo, proporcionando algo de separación de fases mejorada. La capa acuosa inferior se separa en fases de la capa orgánica superior, principal. Se extrae la capa acuosa con acetato de etilo, proporcionando una fase acuosa inferior, clara y una fase orgánica superior, amarilla. Se separa la fase acuosa y se desecha. Se combina el extracto de acetato de etilo con la capa orgánica separada previamente.

La fase orgánica combinada se lava repetidamente con agua hasta que los lavados con agua no son más ácidos al papel de tornasol. Se destila la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua fijada a 60°C. Se reduce lentamente la presión a 2,7 kPa (20 torr) durante la destilación hasta que se retira el volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el producto FAME a 70°C/1,3 - 2,0 kPa (10 -15 torr), durante 3 h, proporcionando un aceite relativamente claro, amarillo pálido (605,6 g).

Se añade el producto FAME (300 g) a un matraz de dos bocas de 1 litro equipado con un condensador a 55°C con una entrada en la parte superior de vacío/nitrógeno, manta térmica, barra de agitación magnética y una sonda termopar conectada a un controlador electrónico de temperatura. Mientras se agita, se evacúa el reactor, se rellena después con nitrógeno varias veces para retirar el aire.

Se añade un trozo de sólido de yodo (1,20 g), el catalizador de funcionalización, al reactor a 25°C, mientras se agita bajo un relleno de nitrógeno. La mezcla se vuelve naranja-rojiza a medida que se disuelve el yodo en el FAME. Se calienta la mezcla a un valor de ajuste de 175°C, durante 30 min. La mezcla se hace gradualmente amarilla más pálida a medida que se calienta la mezcla y es amarilla pálida en color a 175°C. Después se aumenta el valor de ajuste de la temperatura a 250°C. Después de alcanzar 250°C, se permite que la mezcla reaccione con agitación durante 30 min. Se observa una ligera cantidad de condensado por encima del condensador a 55°C.

Se añade una segunda porción de yodo (0,30 g; 1,50 g totales), en una sola porción, a 250°C. Después de una exoterma ligera inicial (6-8°C) y ligero oscurecimiento, la mezcla se hace rápidamente amarilla pálida. Se añade

ES 2 338 803 T3

un adaptador de doble sentido entre la entrada de nitrógeno y el condensador para permitir el barrido continuo de nitrógeno por encima del condensador a 55°C. Después de 30 min de agitación adicionales, se añade una tercera porción de yodo (0,30 g; 1,80 g totales) a 250°C. Esencialmente no se observa exoterma después de esta adición de yodo. Se deja agitar la mezcla amarilla ligeramente más oscura durante 10 min, después se detiene el calentamiento y se deja enfriar la mezcla a 25°C. Se deja agitar la mezcla a 25°C durante 18 h bajo un relleno/barrido de nitrógeno.

Se añade anhídrido maleico (49,0 g) a la mezcla a 25°C. Se calienta la mezcla a 225°C durante 20 min con agitación. La temperatura de la reacción continúa subiendo a 247°C durante 5 min, después disminuye lentamente a 246°C en 5 min. Se reanuda el calentamiento con el valor de ajuste aumentado de 225°C a 250°C. Se deja agitar la mezcla naranja-ambarina a 250°C, durante unos 30 min adicionales.

Después se añade una porción final de yodo (0,30 g; 2,10 g totales) a la mezcla de reacción oscura a 250°C. Se observa una exoterma muy pequeña (<1°C). Después de unos 30 min adicionales a 250°C, se detiene el calentamiento y se transfiere el aceite pardo-ambarino oscuro a un envase de almacenamiento.

Se añade el aceite pardo-ambarino oscuro (20 g) y 1,2-propanodiol (10 g) a un tubo de presión de vidrio de paredes gruesas con una barra de agitación magnética. Se sella el tubo a presión con un tapón roscado de Teflon® con un cierre de anillo en o. Se pone el tubo en un bloque de calentamiento de aluminio y se agita magnéticamente la mezcla a 130°C, durante 16,5 h. Se enfría el producto a temperatura ambiente y se transfiere a un embudo de adición usando acetato de etilo como un disolvente. Se lava la capa orgánica varias veces con agua para retirar el exceso de 1,2-propanodiol. Se destila después la capa orgánica usando un evaporador rotatorio con la temperatura del baño de agua fijada a 60°C. Se reduce lentamente la presión a 2,7 kPa (20 torr) durante la destilación hasta que se retira el volumen del disolvente. Se desvolatiliza además el producto a 60°C/1,3 - 2,0 kPa (10-15 torr) para proporcionar el aducto Diels-Alder con abertura del anillo del FAME.

El compuesto precursor funcionalizado (aducto Diels-Alder con abertura del anillo del FAME) es propoxilado como sigue.

Reactivos de Partida

Precursor funcionalizado (0,1207 g).

Óxido de Propileno (0,5933 g).

Composición de catalizador en suspensión de DMC al 3% en peso en poliol/trimetilolpropano Voranol® 2070, 20:1 p/p, (0,0123 g, para proporcionar 508 ppm de catalizador DMC en el producto basado en la masa total de agentes reaccionantes cargados).

Todos los reactivos se cargan en el vial del reactor en un contenedor *drybox* con atmósfera de nitrógeno y la polimerización se realiza a 90°C, durante 21 h. Después de desvolatilización durante 30 min, a 90°C, bajo un barrido de nitrógeno para retirar el PO no reaccionado, la masa de producto fluido final es 0,5604 g. Esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente 72% en la reacción de propoxilación.

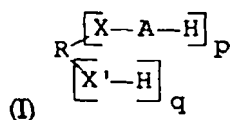
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un poliéter que comprende:

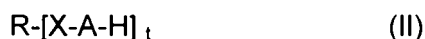
- (i) formar un compuesto precursor funcionalizado haciendo reaccionar un compuesto precursor con un compuesto funcionalizador y un catalizador funcionalizador para formar el compuesto precursor funcionalizado, en el que el compuesto precursor es un aceite vegetal, grasa animal, éster de ácido graso o éster alquílico del ácido graso y en el que el compuesto precursor funcionalizado es un aceite vegetal, grasa animal, éster de ácido graso o éster alquílico del ácido graso, hidroximetilado.
- (ii) formar una mezcla del compuesto precursor funcionalizado que contiene al menos una porción del catalizador de funcionalización de la etapa (i), un óxido de alquileo y un complejo catalizador de cianuro de metal doble y
- (iii) someter la mezcla a condiciones suficientes para activar el complejo catalítico y alcoxilar el compuesto precursor funcionalizado para formar el poliéter.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto precursor es una grasa animal, aceite vegetal o grasa animal modificada, aceite vegetal modificado o una combinación de los mismos.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto precursor funcionalizado es un aceite vegetal modificado que es un poliol constituido por:

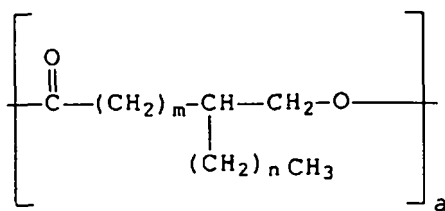


y

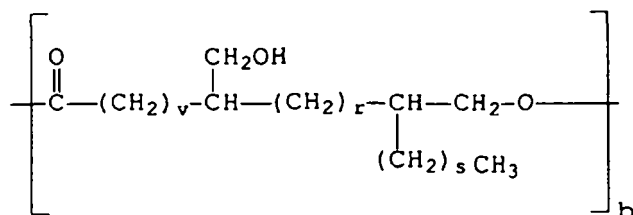


donde R es un resto de un precursor de poliol, poliamina o aminoalcohol; X y X' pueden ser iguales o diferentes y son O, N o NH; p es un número entero entre 1 y 5; q es un número entero entre 1 y 5 en la que p + q es de 3 a 8, t es un número entero de 3 a 8 y A puede ser igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en A1, A2 y A3 donde:

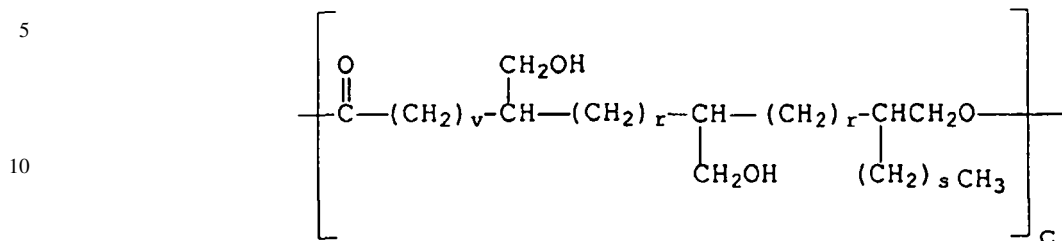
A1 es



A2 es



A3 es



donde m, n, v, r, s, a, b y c son números enteros y m es mayor que 3, n mayor que o igual a cero y m+n es de 11 a 19, v es mayor que 3, r es mayor que o igual a cero, s es mayor que o igual a cero y v+r+s es de 10 a 18, a es de 0 a 35, b es de 0 a 35 y c es de 0 a 35, siempre que todas las a, b y c en cualquier molécula del aceite vegetal basado en poliol no sean todas cero y (a+b+c)/(p+q+t) sea mayor que 0 a aproximadamente 100 en el aceite vegetal basado en poliol.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo es óxido de etileno.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo es óxido de propileno u óxido de 1,2-butileno.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de funcionalización es un ácido.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de funcionalización es yodo.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto precursor en la etapa (ii) contiene al menos 25% del catalizador de funcionalización usado en la etapa (i).

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto precursor en la etapa (ii) contiene al menos aproximadamente 50% del catalizador de funcionalización usado en la etapa (i).

10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto precursor en la etapa (ii) contiene esencialmente todo el catalizador de funcionalización de la etapa (i).

11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéter contiene al menos aproximadamente 10 partes por millón en peso del catalizador de funcionalización.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que el poliéter contiene al menos aproximadamente 50 partes por millón en peso del catalizador de funcionalización.

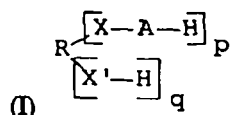
13. Una composición de poliéter constituida por el poliéter preparado según la reivindicación 1, el catalizador de funcionalización y el catalizador de cianuro de metal doble.

14. La composición de poliéter según la reivindicación 13, en la que la composición de poliéter contiene al menos aproximadamente 10 partes por millón en peso del catalizador de funcionalización.

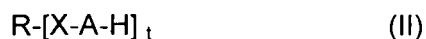
15. La composición de poliéter según la reivindicación 14, en la que la composición de poliéter contiene al menos aproximadamente 50 partes por millón en peso del catalizador de funcionalización.

16. El poliéter según la reivindicación 13, en el que el compuesto precursor funcionalizado es un aceite vegetal hidroximetilado, una grasa animal hidroximetilada o una combinación de los mismos.

17. El poliéter según la reivindicación 16, en el que el compuesto precursor funcionalizado es un aceite vegetal hidroximetilado que es un poliol constituido por:

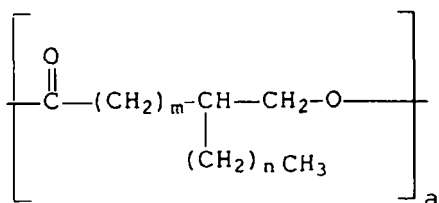


y

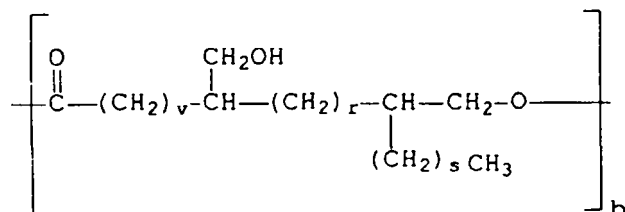


donde R es un resto de un precursor de polioliol, poliamina o aminoalcohol; X y X' pueden ser iguales o diferentes y son O, N o NH; p es un número entero entre 1 y 5; q es un número entero de 1 a 5 en la que p + q es de 3 a 8, t es un número entero de 3 a 8 y A puede ser igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en A1, A2 y A3 donde:

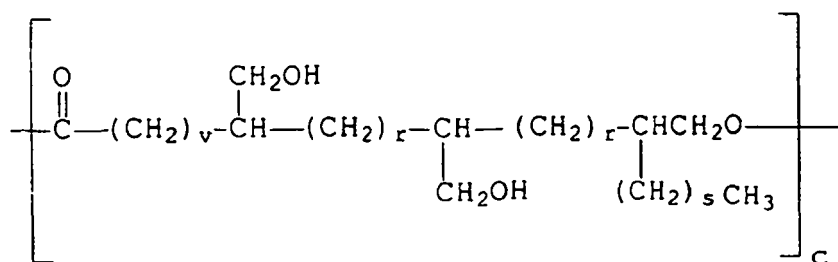
A1 es



A2 es



A3 es



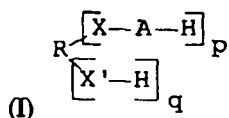
donde m, n, v, r, s, a, b y c son números enteros y m es mayor que 3, n mayor que o igual a cero y m+n es de 11 a 19, v es mayor que 3, r es mayor que o igual a cero, s es mayor que o igual a cero y v+r+s es de 10 a 18, a es de 0 a 35, b es de 0 a 35 y c es de 0 a 35, siempre que todas las a, b y c de cualquier molécula del aceite vegetal basado en polioliol no sean todas cero y (a+b+c)/(p+q+t) es mayor que 0 a aproximadamente 100 en el aceite vegetal basado en polioliol.

18. El poliéter según la reivindicación 13, en el que el compuesto precursor funcionalizado es un éster alquílico de ácido graso hidroximetilado o ácido graso hidroximetilado.

19. Una composición precursora que comprende un compuesto precursor funcionalizado, un complejo catalizador de cianuro de metal doble y al menos aproximadamente 10 partes por millón de estaño, titanio, rodio, níquel, una

ES 2 338 803 T3

enzima, un ácido, yodo o una combinación de los mismos, en la que el compuesto precursor es un aceite vegetal modificado que es un polioli constituido por:

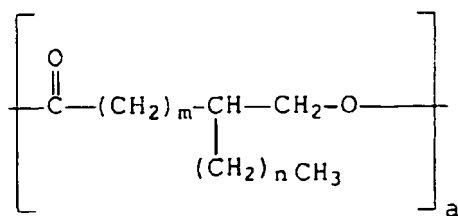


y

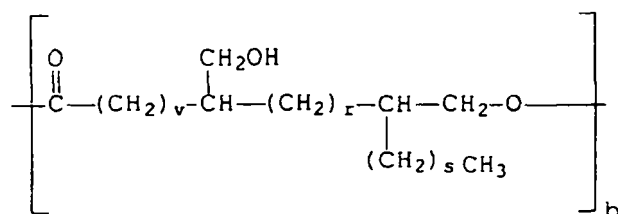


donde R es un resto de un precursor de polioli, poliamina o aminoalcohol; X y X' pueden ser iguales o diferentes y son O, N o NH; p es un número entero entre 1 y 5; q es un número entero de 1 a 5 en la que p + q es de 3 a 8, t es un número entero de 3 a 8 y A puede ser igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en A1, A2 y A3 donde:

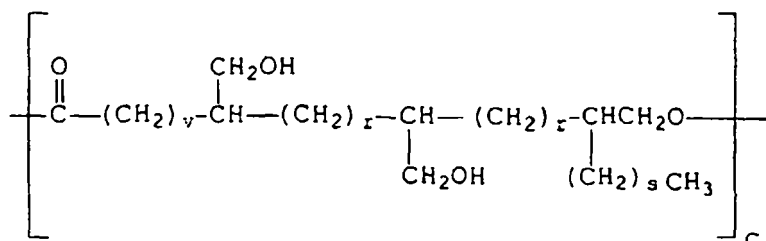
A1 es



A2 es



A3 es



donde m, n, v, r, s, a, b y c son números enteros y m es mayor que 3, n mayor que o igual a cero y m+n es de 11 a 19, v es mayor que 3, r es mayor que o igual a cero, s es mayor que o igual a cero y v+r+s es de 10 a 18, a es de 0 a 35, b es de 0 a 35 y c es de 0 a 35, siempre que todas las a, b y c en cualquier molécula del aceite vegetal basado en polioli no sean todas cero y (a+b+c)/(p+q+t) es mayor que 0 a aproximadamente 100 en el aceite vegetal basado en polioli.

20. Un procedimiento que comprende formar una mezcla de al menos un óxido de alqueno con la composición de precursor según la reivindicación 19 y sometiendo la mezcla a condiciones suficientes para activar el complejo catalizador y alcoxilar el compuesto precursor para formar el poliéter.