

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 345 705**

51 Int. Cl.:

C07F 7/28 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2008 PCT/US2008/005624**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008 WO08153633**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2008 E 08825898 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2150557**

54 Título: **Producto que contiene monómero y polímeros de titanilos y métodos para prepararlos**

30 Prioridad:

03.05.2007 US 924214 P

10.05.2007 US 917171 P

26.03.2008 US 39619

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

28.11.2016

73 Titular/es:

AUTERRA, INC. (100.0%)

2135 Technology Drive

Schenectady, NY 12308, US

72 Inventor/es:

LITZ, KYLE, E.;

DUTTA, PARTHA;

LEWIS, SARAH;

ROSSETTI, MARK;

PAWLSON, JAMES;

ULLMAN, TIMOTHY;

AMARATUNGA, GIYANA;

VREELAND, JENNIFER, M. y

JORDAN, TRACEY, M.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 345 705 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producto que contiene monómero y polímeros de titanilos y métodos para prepararlos

Referencia a solicitudes relacionadas

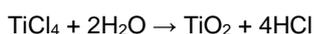
5 Esta solicitud reivindica prioridad sobre las solicitudes provisionales estadounidenses n.ºs 60/924.214, presentada el 3 de mayo de 2007; 60/917.171, presentada el 10 de mayo de 2007; y 61/039.619 presentada el 26 de marzo de 2008.

Campo

La presente invención se refiere en general a compuestos de fórmula I. Más específicamente, la presente invención se refiere a materiales de oxialcóxido de metal que pueden ser precursores para materiales nanoparticulados.

10 Antecedentes

El dióxido de titanio (TiO₂) es un pigmento blanco ubicuo usado en la industria de pinturas y recubrimientos, y también es prevalente en la industria de semiconductores. El TiO₂ existe tanto de manera natural como sintética en tres formas: rutilo, anatasa y brookita. Los métodos sintéticos para preparar TiO₂ normalmente implican variantes de hidrólisis de tetracloruro de titanio (TiCl₄) u oxiclóruo de titanio (cloruro de titanilo). Por ejemplo, se sabe desde hace más de 100 años que hacer reaccionar TiCl₄ con agua da como resultado TiO₂ mediante la siguiente reacción (véase B.J. Harrington, Trans. Royal Soc. (Canadá), [2], 1, 3 (1895)):



20 Tal como se observa rápidamente, el HCl es un subproducto de tal hidrólisis. Un entorno ácido de este tipo también puede ser problemático en muchas aplicaciones. Por ejemplo, un entorno ácido de este tipo puede descomponer los aglutinantes y otros aditivos en materiales que tienen TiO₂ incorporado, o puede reaccionar con sustratos a los que se aplica un recubrimiento o material que contiene TiO₂. También debe tenerse en cuenta que el TiCl₄ es un material peligroso, principalmente debido a los subproductos ácidos producidos por hidrólisis rápida, y requiere precauciones especiales de manipulación.

25 Tal como se señala en la Encyclopedia of Chemical Reactions, vol. 7, página 404 "se obtienen cristales de rutilo mediante la acción de vapor de agua sobre cloruro de titanio volátil." La reacción anterior se ha usado por las industrias productoras de TiO₂ para producir polvos de TiO₂ a granel en grandes cantidades. Tal como se usa en el presente documento, polvo a granel significa un polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de más de 100 nm, tal como 1 micrómetro o mayor.

30 En Chemical Abstract 59:33671 (Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (1963), 29, 440-9 (edición rusa)) se han dado a conocer complejos de titanio y glicerol. El documento de patente US 2005/0109677 da a conocer un procedimiento para purificar corrientes de combustible que contienen impurezas organosulfuradas; en este procedimiento se usan catalizadores de óxido de silicio que contienen titanio.

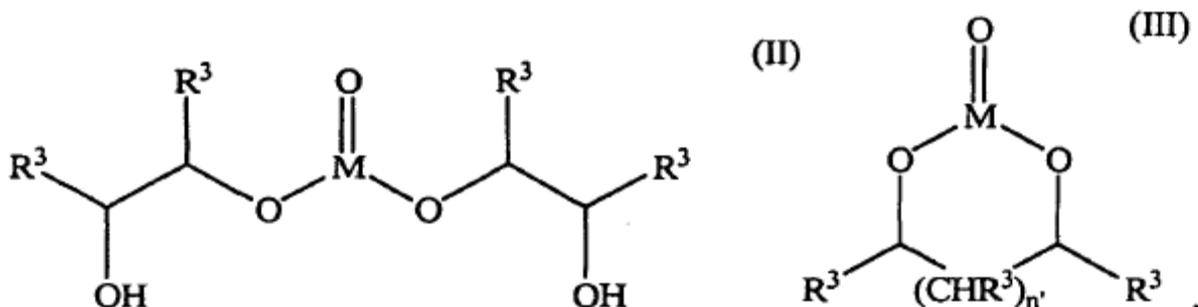
35 Para una amplia variedad de aplicaciones comerciales, son deseables materiales con una o más de las siguientes propiedades: (a) la capacidad para formar nanopartículas que pueden dispersarse tanto en agua como también en disolventes orgánicos, (b) una transparencia óptica alta en el espectro visible (400-700 nm) y absorción UV alta (longitud de onda por debajo de 400 nm), (c) mantenimiento de las propiedades ópticas descritas en (b) anteriormente, mientras que se aumenta la densidad de carga de partícula en otros materiales más allá de sólo un pequeño porcentaje en peso, tal como más allá del 5-10 por ciento en peso, y (d) ausencia de una cubierta de material diferente sobre las nanopartículas para permitir que las nanopartículas se unan o se enlacen químicamente con materiales de matriz sólidos, tales como polímeros. Sol-gel basados en metales de transición temprana (es, decir soles), tales como los de Ti, Zr o Hf, pueden presentar tales propiedades deseables.

40 Por tanto, se desea la preparación de soles de zirconio y titanio en los que se minimiza la formación óxido de metal y ácido residuales debido a la hidrólisis, y se conservan propiedades eléctricas y ópticas de los materiales.

Sumario

45 En un aspecto, se proporciona una composición de un compuesto de fórmula I: M_mO_m(OR²)_n (I), o una mezcla de dos cualquiera o más de los mismos. M es Ti, Zr o Hf; R² en cada aparición es individualmente un grupo alquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo cicloalquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo cicloalquilalquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo heterociclilo sustituido que

contiene al menos un grupo OH, o un heterociclilalquilo que contiene al menos un grupo OH; y m y n son independientemente un número entero de uno a ocho. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula I es un compuesto de fórmula II o III:



- 5 un isómero del compuesto de fórmula II o III, o una mezcla de dos cualquiera o más compuestos y/o isómeros. En tales realizaciones, M es Ti o Zr; R³ en cada aparición es independientemente H, F, Cl, Br, I, CN, OR⁴, NR⁵R⁶, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilalquilo sustituido o no sustituido, heterociclilo no sustituido, o heterociclilalquilo sustituido o no sustituido; R⁴ es H, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilalquilo sustituido o no sustituido, heterociclilo no sustituido, o heterociclilalquilo sustituido o no sustituido; R⁵ y R⁶ son independientemente H, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterociclilalquilo sustituido o no sustituido, o R⁵ y R⁶ pueden unirse para formar un anillo heterocíclico que contiene el N al que están unidos; y n' es 0, 1, 2, 3 ó 4.

15 En algunas realizaciones del compuesto, M es Ti. En algunas otras realizaciones del compuesto, R³ en cada aparición es independientemente H, OR⁴, o un grupo alquilo sustituido o no sustituido. En otras realizaciones, el compuesto es bis(etilenglicol)oxotitanio (IV), bis(glicerol)oxotitanio (IV), bis(eritritol)oxotitanio (IV) o bis(sorbitol)oxotitanio (IV). Tales compuestos descritos anteriormente pueden tener una transmitancia en el intervalo de longitud de onda visible de al menos el 90% y/o una transmitancia de luz ultravioleta de menos de aproximadamente el 20% en un intervalo de longitud de onda por debajo de aproximadamente 400 nm.

20 Se da a conocer un procedimiento que incluye hacer reaccionar un compuesto de fórmula MOX₂ con un reactivo que comprende al menos un grupo hidroxilo para formar una primera mezcla de reacción que incluye el compuesto descrito anteriormente, HX, agua y el reactivo; donde el reactivo se selecciona de alcoholes, polioles, azúcares o almidones; y X es un haluro seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br y I. Tales procedimientos también pueden incluir retirar el HX mediante al menos una de evaporación o neutralización para formar una segunda mezcla de reacción. Los reactivos pueden incluir, pero no se limitan a, polioles tales como etilenglicol, glicerol, eritritol y sorbitol. En algunas realizaciones, se retira el HX haciendo reaccionar una base con la primera mezcla de reacción. Las bases a modo de ejemplo pueden incluir alcóxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinotérreos, aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias, tales como pero sin limitarse a trietilamina, diisopropilamina, trimetilamina, tripropilamina, tributilamina o terc-butil-metilamina.

30 En otros aspectos, también se proporcionan composiciones que incluyen uno o más de los compuestos anteriores y un disolvente, o uno o más de los compuestos anteriores en una resina polimérica. Tales disolventes pueden incluir disolventes orgánicos polares y agua. Tales resinas poliméricas pueden incluir poliuretanos; poli(etilenglicol); resinas epoxídicas; poli(acrilatos); poli(amidas); poli(ésteres); poli(acrilonitrilos); materiales celulósicos incluyendo, pero sin limitarse a acetatos, nitratos y similares; resinas fenólicas; resinas de pentaeritritol; polivinilpirrolidona; polisacáridos; poliglucuronatos; copolímeros de tales materiales, o combinaciones de dos cualquiera o más. En algunas realizaciones del compuesto en una resina polimérica, el compuesto de fórmula II, III, o la mezcla de dos cualquiera o más produce un cambio en el índice de refracción de la resina en comparación con una resina pura. En tales realizaciones, la resina pura es la resina sin ninguno de los compuestos identificados añadidos. En otras realizaciones, el compuesto de fórmula I, II o III, o la mezcla de dos cualquiera o más se hidrolizan y producen un cambio en el índice de refracción de la resina en comparación con una resina pura.

40 En otro aspecto, se proporcionan dispositivos que incorporan tales composiciones. En otros aspectos, se proporciona un dispositivo que tiene una fina película del compuesto de fórmula M_mO_m(OR²)_n sobre un sustrato.

En otro aspecto, se proporciona el método de ajuste del índice de refracción de un polímero, que incluye dopar el polímero con uno o más de los compuestos anteriores de fórmula M_mO_m(OR²)_n. El polímero puede doparse a un nivel de desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 90%.

45 El compuesto de fórmula M_mO_m(OR²)_n puede usarse como catalizador de esterificación, catalizador de

transesterificación o agente de reticulación.

Se dan a conocer sistemas estabilizadores frente a ultravioleta de múltiples componentes para recubrimientos. Tales sistemas incluyen una composición del compuesto de fórmula $M_mO_m(OR^2)_n$ o un hidrosilato del compuesto; un hidroxifenil-benzotriazol sustituido y un estabilizador frente a la luz de aminas impedidas.

- 5 En otro aspecto, el compuesto de fórmula I puede usarse en un método de descontaminación de un combustible. En algunas realizaciones, el método incluye proporcionar un combustible que comprende una fuente de combustible, preparar una mezcla del combustible, un compuesto de fórmula I, un ácido orgánico; y un oxidante; y recuperar un combustible descontaminado. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula I se selecciona del grupo que consiste en bis(etilenglicol)oxotitanio (IV), bis(glicerol)oxotitanio (IV), bis(eritritol)oxotitanio (IV) o bis(sorbitol)oxotitanio (IV). En otras realizaciones, el ácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en HCO_2H , $CH_{3-x}Cl_xCO_2H$, CF_3CO_2H , y mezclas de dos cualquiera o más de los mismos, en el que x es un número entero de desde 0-3. En aún otras realizaciones, el oxidante se selecciona del grupo que consiste en óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, ozono, peróxidos orgánicos, oxígeno, aire, perácidos y mezclas de dos cualquiera o más de los mismos.
- 10
- 15 Se da a conocer un método de sulfoxidación, que comprende: proporcionar una disolución de hidrocarburo, comprendiendo dicha disolución un compuesto de azufre; proporcionar una disolución catalítica, comprendiendo dicha disolución catalítica un alcóxido de metal representado por la fórmula $M_mO_m(OR)_n$; y poner en contacto dicha disolución de hidrocarburo con dicha disolución catalítica en presencia de un oxidante, dando como resultado que dicho oxidante oxida dicho compuesto de azufre.
- 20 Se da a conocer un reactivo de sulfoxidación catalítica, que comprende: un disolvente ácido; un alcóxido de metal representado por la fórmula $M_mO_m(OR^2)_n$ disuelto en dicho disolvente; y un oxidante disuelto en dicho disolvente.

Otra realización se refiere a un método de sulfoxidación, que comprende; introducir una disolución de hidrocarburo en un recipiente de reacción, comprendiendo dicha disolución de hidrocarburo un compuesto de azufre; e introducir una disolución de catalizador en dicho recipiente, dando como resultado que dicha disolución de catalizador se ponga en contacto con dicha disolución de hidrocarburo, comprendiendo dicha disolución de catalizador un catalizador de alcóxido de metal representado por la fórmula $M_mO_m(OR)_n$, dando como resultado la formación de una mezcla, dando como resultado que dicho catalizador catalice una reacción de oxidación entre dicho oxidante y dicho compuesto de azufre y oxide dicho compuesto de azufre. Dando como resultado que dicho compuesto de azufre oxidado tenga una solubilidad más alta en dicha disolución de catalizador que en dicha disolución de hidrocarburo.

25

30 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un esquema (esquema I) que muestra los compuestos de la invención y los métodos de preparación. En el esquema se facilitan a modo de ejemplo compuestos de titanilo.

La figura 2 es un diagrama de flujo de la preparación de compuestos de titanilo neutralizados como especie química pura, en polvo, según una o más realizaciones de la invención.

35 La figura 3 es un diagrama de pseudo-primer orden para la oxidación de benzotiofenos (razón de oxidante:S 26:1, razón de S:Ti 9700, razón de ácido acético: masa de petróleo 2).

La figura 4 es un gráfico de análisis de Pareto de las muestras 1-18 (AA = Ácido acético, Temp = temperatura, Cat = carga de catalizador, Perox = concentración de peróxido).

40 La figura 5 es un esquema de reacciones de oxidación potenciales y transferencias de masa relevantes y la figura 6 es un diagrama de flujo de procedimiento de una realización de un procedimiento de sulfoxidación.

Descripción detallada

Se proporcionan composiciones de materia y procedimientos de preparación de compuestos de fórmula $M_mO_m(OR^2)_n$, donde M es Ti o Zr, OR^2 se deriva de un reactivo que contiene al menos dos grupos OH y m y n son 1-8. Por ejemplo, el reactivo puede ser un poliol o un alcohol tal como, pero sin limitarse a, etilenglicol, glicerol, monometil éter de dietilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, eritritol o sorbitol, y similares; un azúcar; o un almidón. En algunas realizaciones, cuando m es igual a n, R^2 forma una estructura de anillo con el átomo de titanio formando un anillo que contiene al menos cinco miembros. Como parte del procedimiento de síntesis, se retira el ácido residual y/o se neutraliza a partir de la disolución de reacción. Las composiciones de materia resultantes son útiles como precursores para TiO_2 en el sentido de que no producen HCl como subproducto de hidrólisis, sino más bien alcoholes simples. Esto hace que sean mucho más adecuadas como aditivos para plásticos, disolventes, recubrimientos, y similares donde el oxiclورو de titanio sería inadecuado. Los productos de reacción se distinguen

45

50

de los alcoxitanatos típicos en que los incorporados en el presente documento parecen mantener el enlace Ti=O. Este enlace parece ser importante para mantener una absorción UVC-UVB fuerte en comparación con los tetraalcoxitanatos. Además, los compuestos incorporados en el presente documento permiten la formulación de materiales de titanio visiblemente transparentes, que absorben UV sin el color blanco lechoso proporcionado por las nanopartículas tradicionales de titania y zirconia.

Definiciones

Para los fines de esta divulgación y a menos que se especifique otra cosa, "un" o "una" significa "uno o más."

Tal como se usa en el presente documento, "aproximadamente" se entenderá por los expertos habituales en la técnica y variará en cierta medida dependiendo del contexto en el que se use. Si hay usos del término que no sean claros para expertos habituales en la técnica, dado el contexto en el que se usan, "aproximadamente" significará hasta más o menos el 10% del término particular.

En general, "sustituido" se refiere a un grupo alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo o heterocicilalquilo, como se define a continuación (por ejemplo, un grupo alquilo) en el que uno o más enlaces con un átomo de hidrógeno contenidos en el mismo están reemplazados por un enlace con átomos distintos de carbono o distintos de hidrógeno. Los grupos sustituidos también incluyen grupos en los que uno o más enlaces con un átomo de carbono o de hidrógeno están reemplazados por uno o más enlaces, incluyendo dobles o triples enlaces, con un heteroátomo. Por tanto, un grupo sustituido estará sustituido con uno o más sustituyentes, a no ser que se especifique otra cosa. En algunas realizaciones, un grupo sustituido está sustituido con 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 sustituyentes. Los ejemplos de grupos de sustituyente incluyen: halógenos (es decir, F, Cl, Br y I); hidroxilos; grupos alcoxilo, alquenoxilo, heterociciloxilo y heterocicilalcoxilo; carbonilos (oxo); carboxilos; ésteres; éteres; uretanos; alcoxiaminas; tioles; sulfuros; sulfóxidos; sulfonas; sulfonilos; sulfonamidas; aminas; N-óxidos; isocianatos; cianatos; tiocianatos; grupos nitro; nitrilos (es decir, CN); y similares.

Los grupos de anillo sustituidos tales como grupos cicloalquilo, arilo, heterociclilo y heteroarilo sustituidos también incluyen anillos y sistemas de anillos condensados en los que un enlace con un átomo de hidrógeno está reemplazado con un enlace con un átomo de carbono. Por tanto, los grupos cicloalquilo, arilo, heterociclilo y heteroarilo sustituidos también pueden estar sustituidos con grupos alqueno o alquilo sustituidos o no sustituidos tal como se define a continuación.

Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono o, en algunas realizaciones, desde 1 hasta 8, desde 1 hasta 6 o desde 1 hasta 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo incluyen además grupos cicloalquilo como se define a continuación. Los ejemplos de grupos alquilo de cadena lineal incluyen aquellos con desde 1 hasta 8 átomos de carbono tales como grupos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. Los ejemplos de grupos alquilo ramificados incluyen, pero no se limitan a, grupos isopropilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, neopentilo, isopentilo y 2,2-dimetilpropilo. Los grupos alquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales los enumerados anteriormente.

Los grupos alqueno incluyen grupos cicloalquilo y de cadena lineal y ramificada tal como se definió anteriormente, excepto en que al menos existe un doble enlace entre dos átomos de carbono. Por tanto, los grupos alqueno tienen desde 2 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono en algunas realizaciones, desde 2 hasta 10 átomos de carbono en otras realizaciones, y desde 2 hasta 8 átomos de carbono en otras realizaciones. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a vinilo, alilo, $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, ciclohexenilo, ciclopentenilo, ciclohexadienilo, butadienilo, pentadienilo y hexadienilo, entre otros. Los grupos alqueno sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitarse a, mono, di o trisustituidos con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

Los grupos cicloalquilo son grupos alquilo cíclicos tales como, pero sin limitarse a, grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. En algunas realizaciones, el grupo cicloalquilo tiene de 3 a 8 miembros de anillo, mientras que en otras realizaciones el número de átomos de carbono en el anillo oscila entre 3 y 5, 3 y 6 ó 3 y 7. Los grupos cicloalquilo incluyen además sistemas de anillo mono, bicíclicos y policíclicos. Los grupos cicloalquilo sustituidos pueden estar sustituidos una o más veces con grupos distintos de hidrógeno y distintos de carbono tal como se definió anteriormente. Sin embargo, los grupos cicloalquilo sustituidos también incluyen anillos que están sustituidos con grupos alquilo de cadena lineal o ramificada tal como se definió anteriormente. Los grupos cicloalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitarse a, grupos ciclohexilo 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-disustituidos, que pueden estar sustituidos con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

Los grupos cicloalquilalquilo son grupos alquilo tal como se definió anteriormente en los que un enlace de carbono o hidrógeno de un grupo alquilo está reemplazado con un enlace con un grupo cicloalquilo tal como se definió

anteriormente. En algunas realizaciones, los grupos cicloalquilalquilo tienen desde 4 a 20 átomos de carbono, desde 4 hasta 16 átomos de carbono, y normalmente desde 4 hasta 10 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos pueden estar sustituidos en las partes alquilo, cicloalquilo o tanto alquilo como cicloalquilo del grupo. Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitarse a, mono, di o trisustituidos con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

Los grupos arilo son hidrocarburos aromáticos cíclicos que no contienen heteroátomos. Los grupos arilo incluyen sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos y policíclicos. Por tanto, los grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos fenilo, azulenilo, heptalenilo, bifenilenilo, indaceno, fluorenilo, fenantrenilo, trifenilenilo, pirenilo, naftaceno, crisenilo, bifenilo, antraceno, indenilo, indanilo, pentalenilo y naftilo. En algunas realizaciones, los grupos arilo contienen 6-14 carbonos, y en otras desde 6 a 12 o incluso 6-10 átomos de carbono en las partes de anillo de los grupos. Aunque el término "grupos arilo" incluye grupos que contienen anillos condensados, tales como sistemas de anillos aromáticos-alifáticos condensados (por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo, y similares), no incluye grupos arilo que tienen otros grupos, tales como grupos alquilo o halo, unidos a uno de los miembros del anillo. Más bien, grupos tales como toliolo se denominan grupos arilo sustituidos. Los grupos arilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez. Por ejemplo, los grupos arilo monosustituidos incluyen, pero no se limitan a, grupos naftilo o fenilo 2-, 3-, 4-, 5- o 6-sustituidos, que pueden estar sustituidos con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

Los grupos aralquilo son grupos alquilo tal como se definió anteriormente en los que un enlace de carbono o hidrógeno de un grupo alquilo está reemplazado con un enlace con un grupo arilo tal como se definió anteriormente. En algunas realizaciones, los grupos aralquilo contienen de 7 a 20 átomos de carbono, de 7 a 14 átomos de carbono o de 7 a 10 átomos de carbono. Los grupos aralquilo sustituidos pueden estar sustituidos en las partes alquilo, arilo o tanto alquilo como arilo del grupo. Los grupos aralquilo representativos incluyen pero no se limitan a grupos bencilo y fenetilo y grupos (cicloalquilaril)alquilo condensados tales como 4-etil-indanilo. Los grupos aralquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

Los grupos heterociclilo incluyen compuestos de anillo aromáticos (también denominados heteroarilo) y no aromáticos que contienen 3 o más miembros de anillo, de los que uno o más es un heteroátomo tal como, pero sin limitarse a, N, O y S. En algunas realizaciones, los grupos heterociclilo incluyen de 3 a 20 miembros de anillo, mientras que otros grupos de este tipo tienen de 3 a 6, de 3 a 10, de 3 a 12 o de 3 a 15 miembros de anillo. Los grupos heterociclilo abarcan sistemas de anillos saturados, parcialmente saturados e insaturados, tales como, por ejemplo, grupos imidazolilo, imidazolinilo e imidazolidinilo. Sin embargo, el término "grupo heterociclilo" no incluye grupos heterociclilo que tienen otros grupos, tales como grupos alquilo, oxo o halo, unidos a uno de los miembros de anillo. Más bien, estos se denominan "grupos heterociclilo sustituidos". Los grupos heterociclilo incluyen, pero no se limitan a, grupos aziridinilo, azetidino, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, tiazolidinilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahydrofuranilo, dioxolilo, furanilo, tiofenilo, pirrolilo, pirrolinilo, imidazolilo, imidazolinilo, pirazolilo, pirazolinilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolinilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, oxatiano, dioxilo, ditianilo, piranilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, dihidropiridilo, dihidroditiinilo, dihidroditiinilo, homopiperazinilo, quinuclidilo, indolilo, indolinilo, isoindolilo, azaindolilo (pirrolopiridilo), indazolilo, indolizino, benzotriazolilo, benzimidazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, benzoxadiazolilo, benzoxazinilo, benzoditiinilo, benzoxatiinilo, benzotiazinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, benzo[1,3]dioxolilo, pirazolopiridilo, imidazopiridilo (azabenzimidazolilo), triazolopiridilo, isoxazolopiridilo, purinilo, xantinilo, adeninilo, guaninilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinolizino, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, naftiridinilo, pteridinilo, tianaftalenilo, dihidrobenzotiazinilo, dihidrobenzofuranilo, dihidroindolilo, dihidrobenzodioxinilo, tetrahydroindolilo, tetrahydroindazolilo, tetrahydrobenzimidazolilo, tetrahydrobenzotiazolilo, tetrahydropirrolopiridilo, tetrahydropirazolopiridilo, tetrahydroimidazopiridilo, tetrahydrotriazolopiridilo y tetrahydroquinolinilo. Los grupos heterociclilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitarse a, grupos piridilo o morfolinilo, que están 2-, 3-, 4-, 5- o 6-sustituidos, o disustituidos con diversos sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

Los grupos heterociclilalquilo son grupos alquilo tal como se definió anteriormente en los que un enlace de carbono o hidrógeno de un grupo alquilo está reemplazado con un enlace con un grupo heterociclilo tal como se definió anteriormente. Los grupos heterociclilalquilo sustituidos pueden estar sustituidos en las partes alquilo, heterociclilo o tanto alquilo como heterociclilo del grupo. Los grupos heterociclilalquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, 4-etil-morfolinilo, 4-propilmorfolinilo, furan-2-il-metilo, furan-3-il-metilo, piridin-3-il-metilo, tetrahydrofuran-2-il-etilo e indol-2-il-propilo. Los grupos heterociclilalquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

Los grupos alcoxilo son grupos hidroxilo (-OH) en los que el enlace con el átomo de hidrógeno está reemplazado por un enlace con un átomo de carbono de un grupo alquilo sustituido o no sustituido tal como se definió anteriormente. Los ejemplos de grupos alcoxilo lineales incluyen, pero no se limitan a, metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, pentoxilo, hexoxilo y similares. Los ejemplos de grupos alcoxilo ramificados incluyen pero no se limitan a

isopropoxilo, sec-butoxilo, terc-butoxilo, isopentoxilo, isohexoxilo, y similares. Los ejemplos de grupos cicloalcoxilo incluyen pero no se limitan a ciclopropiloxilo, ciclobutiloxilo, ciclopentiloxilo, ciclohexiloxilo, y similares. Los grupos alcoxilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente. Como se usa en el presente documento, la expresión "punto de ebullición elevado" incluye materiales que tienen un punto de ebullición superior a 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 120°C, 140°C, 160°C, 180°C o 200°C a presión atmosférica. En algunas realizaciones, un material de punto de ebullición elevado tiene un punto de ebullición de desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 600°C a presión atmosférica.

El término "amina" (o "amino") como se usa en el presente documento se refiere a grupos $-NR^5R^6$, en los que R^5 y R^6 son independientemente H, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterocicliualquilo sustituido o no sustituido, o R^5 y R^6 pueden unirse para formar un anillo heterocíclico y/o grupo que contiene el N al que están unidos. En algunas realizaciones, la amina es NH_2 , metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, propilamino, dipropilamino, isopropilamino, diisopropilamino, fenilamino o bencilamino.

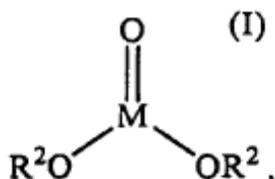
El término "nanopartículas" incluye partículas que tienen un tamaño promedio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 100 nm, en algunas realizaciones, o un tamaño promedio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 50 nm, en otras realizaciones. Las nanopartículas también pueden tener un tamaño promedio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 nm. La primera desviación estándar de la distribución de tamaño puede ser del 60% o menos, del 40% o menos, o desde el 10 hasta el 25% del tamaño de partícula promedio, cada uno en diversas realizaciones. Las nanopartículas también pueden incluir nanopartículas de óxido, tales como nanopartículas de óxido semiconductor o de metal, tales como óxido de zirconio u óxido de titanio. Específicamente, las nanopartículas pueden comprender nanopartículas de titania, zirconia u óxido de hafnio, que en su estado estequiométrico puro pueden expresarse mediante las siguientes fórmulas químicas respectivas: TiO_2 , ZrO_2 y HfO_2 .

Tal como se usa en el presente documento, el término "destilación reactiva" es un procedimiento donde el reactor químico es también la destiladora. La separación de un material de la mezcla de reacción no necesita una etapa separada de destilación, lo que ahorra energía (para calentar) y materiales.

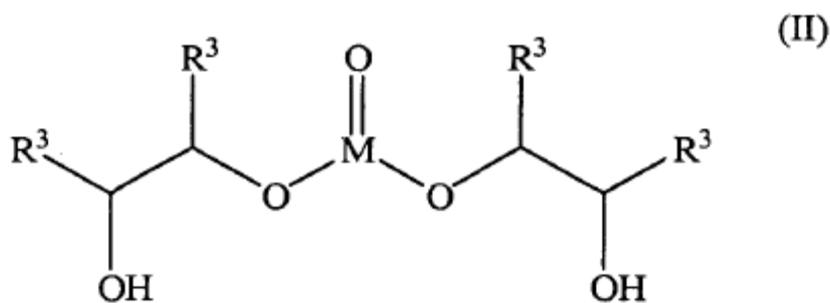
Como se usa en el presente documento, el término "extrusión reactiva" es un procedimiento donde el reactor químico es la extrusora. La separación de un material de la mezcla de reacción se produce durante el procedimiento de extrusión, por lo que el producto final sale de la extrusora.

Compuestos

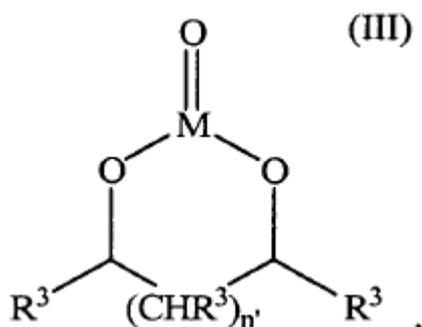
En un aspecto, se proporciona un compuesto de fórmula $M_mO_m(OR^2)_n$, o una mezcla de dos cualquiera o más, donde M es Ti, Zr o Hf; R^2 en cada aparición es un grupo alquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo cicloalquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo cicloalquilalquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo heterociclilo sustituido que contiene al menos un grupo OH o un heterocicliualquilo que contiene al menos un grupo OH; y m y n son independientemente 1-8. Por ejemplo, R^2 puede derivarse de un poliol, un azúcar o un almidón. Los polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a etilenglicol, propilenglicol, glicerol, eritritol, etilenglicol butil éter y sorbitol. En algunas realizaciones, m es uno y n es dos. En algunos casos, las composiciones pueden tener dos o más compuestos diferentes de fórmula $M_mO_m(OR^2)_n$. En algunas realizaciones, el compuesto tiene la fórmula (I):



En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula $M_mO_m(OR^2)_n$, tiene la fórmula $M_mO_m(OCHR^3CH(OH)R^3)_n$ (II), o una mezcla de dos cualquiera o más. En tales compuestos, M se selecciona de Ti, Zr o Hf. En cada aparición, R^3 puede seleccionarse independientemente de, pero sin limitarse a, H, F, Cl, Br, I, CN, OR^4 , NR^5R^6 , alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilalquilo sustituido o no sustituido, heterociclilo no sustituido o heterocicliualquilo sustituido o no sustituido; R^4 se selecciona de, pero sin limitarse a, H, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilalquilo sustituido o no sustituido, heterociclilo no sustituido o heterocicliualquilo sustituido o no sustituido; R^5 y R^6 son independientemente H, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterocicliualquilo sustituido o no sustituido, o R^5 y R^6 pueden unirse para formar un anillo heterocíclico que contiene el N al que están unidos; m es normalmente un número entero de desde 1 hasta 8; y n es normalmente un número entero de desde 1 hasta 8. El compuesto de fórmula II así descrito, puede representarse mediante la siguiente fórmula, donde m es uno y n es dos:



En otras realizaciones, se proporciona el compuesto de fórmula $M_mO_m(OR^2)_n$ donde n es igual a m, y el oxígeno O del al menos un grupo OH en R^2 está desprotonado y está unido a M, formando así una estructura de anillo que tiene cinco o más miembros de anillo. Tales estructuras de anillo pueden representarse por la fórmula (III):



5

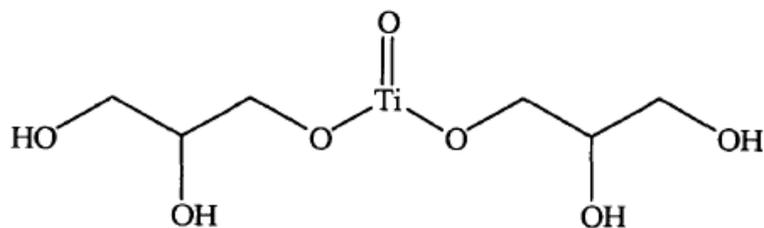
donde n' es 0, 1, 2, 3 ó 4.

En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula I es un compuesto de titanilo. Los ejemplos de tales compuestos de titanilo incluyen bis(etilenglicol)oxotitanio (IV), bis(glicerol)oxotitanio (IV), bis(eritritol)oxotitanio (IV) y bis(sorbitol)oxotitanio (IV), pero no se limita de este modo el alcance de los compuestos de titanilo incorporados en el presente documento.

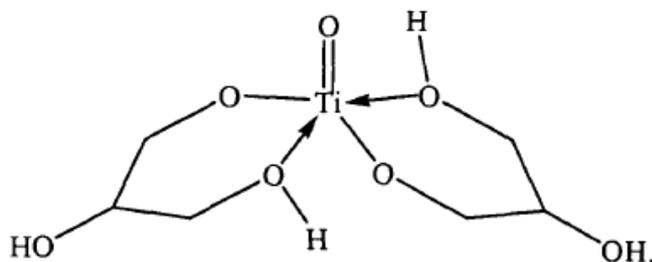
10

Cuando se usan polioles u otros reactivos que tienen múltiples grupos -OH, para preparar los compuestos incorporados en el presente documento, están disponibles múltiples grupos -OH en el reactivo para unirse al átomo de metal. Esto puede dar como resultado varios regioisómeros posibles de los compuestos preparados. Como ejemplo no limitativo, cuando el compuesto es bis(glicerol)oxotitanio (IV), el compuesto puede representarse mediante las siguientes fórmulas:

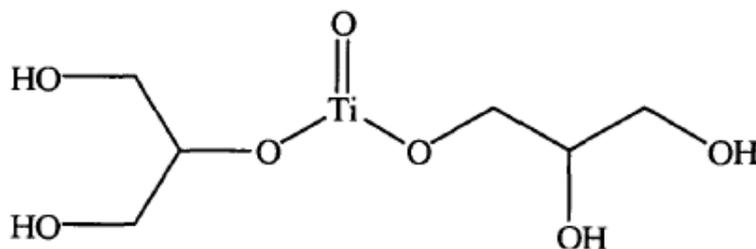
15



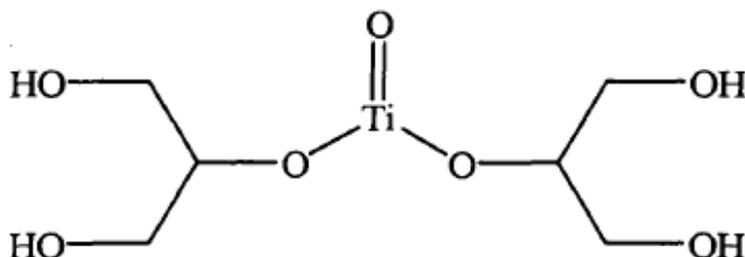
y



Existen al menos otros dos regioisómeros. Tales isómeros se conocen por los expertos en la técnica y pueden incluir cualquiera de los grupos -OH en el resto de glicerol unido al metal. Un regioisómero de este tipo es:



y otro regioisómero de este tipo es:

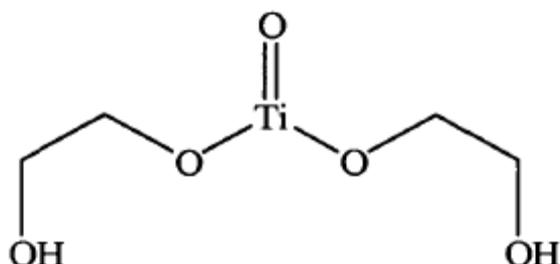


5

Dado que el resto de glicerol contiene un centro quiral en los casos donde el compuesto tiene un fragmento $\text{Ti-OCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, indicando * el centro quiral, también se conocen al menos seis estereoisómeros de los regioisómeros anteriores y se reconocerán fácilmente por los expertos en la técnica.

10

Como ejemplo no limitativo, cuando el compuesto es bis(etilenglicol)oxotitanio, el compuesto puede representarse mediante la siguiente fórmula:



15

En una realización, el compuesto tiene las siguientes propiedades: una transmitancia de luz visible del 90%, una transmitancia de luz ultravioleta de menos de aproximadamente el 20% por debajo de 400 nm, transparencia óptica, y/o incoloro óptica y espectroscópicamente. La transmisión y absorbancia se basan en una disolución al 10% p/p tal como se mide en una célula de cuarzo de un cm.

20

En algunas realizaciones, los compuestos son propensos a hidrólisis para formar polímeros organometálicos, tales como polioxometalatos u otros materiales que surgen como resultado de una hidrólisis incompleta de los compuestos de manera que alguna funcionalidad polirol permanece en la periferia del producto hidrolizado. Los polioxometalatos pueden incluir materiales tales como, pero sin limitarse a, polioxotitanatos o polioxozirconatos que tiene funcionalidad alcohol o polirol.

En algunas otras realizaciones, los productos de hidrólisis pueden calcinarse para formar nanopartículas del dióxido de metal correspondiente, tal como dióxido de titanio (es decir, titania), dióxido de zirconio (es decir, zirconia) o dióxido de hafnio. Por ejemplo, el compuesto de fórmula II, donde M es Ti, puede hidrolizarse en presencia de calor para formar nanopartículas de TiO_2 .

Se da a conocer un procedimiento para preparar compuestos de fórmulas I, II y III. Tal como se muestra en la figura 1, en algunas realizaciones, la primera etapa en el procedimiento implica hacer reaccionar un compuesto de fórmula MOX_2 con un reactivo que tiene al menos un grupo hidroxilo para formar una primera mezcla de reacción que incluye el compuesto de fórmula I, II y/o III y HX. La primera mezcla de reacción también puede contener agua y poliol.

5 Opcionalmente, puede añadirse un modificador de viscosidad, tal como metoxipropanol, a la primera mezcla de reacción. Además, tal como se representa en la figura 1, el HX puede retirarse entonces mediante evaporación, tal como a través de evaporación simple, destilación reactiva o extrusión reactiva; y/o a través de neutralización para formar una segunda mezcla de reacción, que contiene el compuesto de fórmula I, II y/o III, agua, y poliol. Tal como se mencionó anteriormente, M es un metal seleccionado de Ti, Zr y Hf; y X es un átomo de halógeno tal como F, Cl, Br o I. Los reactivos que son adecuados para su uso en el procedimiento incluyen, pero no se limitan a, polioles, alcoholes, azúcares y almidones que tienen un alto punto de ebullición. La primera mezcla de reacción puede ser un material ácido ópticamente transparente, absorbente de UV, que puede entonces neutralizarse mediante la reacción con una base para formar la segunda mezcla de reacción. La disolución resultante puede modificarse entonces adicionalmente mediante varios procedimientos.

15 Tal como se indicó anteriormente, el HX puede retirarse a través de destilación reactiva o extrusión reactiva en algunos casos. En tales procedimientos, la hidrólisis se lleva a cabo o bien en el reactor o bien en la extrusora, y el HX se retira de la mezcla de reacción. En el caso de destilación reactiva, el HX puede retirarse como gas del reactor. En el caso de extrusión reactiva, el HX puede retirarse de la extrusora a través de orificios de ventilación situados en la extrusora. Sin querer restringirse a la teoría, se cree que la retirada del HX de la mezcla de reacción, conduce la

20 reacción de hidrólisis a su finalización.

El compuesto de fórmula MOX_2 puede estar presente a una concentración de desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 50%, desde aproximadamente el 25% hasta aproximadamente el 45%, desde aproximadamente el 30% hasta aproximadamente el 40%, o desde aproximadamente el 35% hasta aproximadamente el 36% antes de la reacción con el reactivo orgánico. En otras realizaciones, se añade reactivo en una cantidad de dos equivalentes por cada equivalente del compuesto de fórmula MOX_2 .

25

El poliol puede ser un grupo alquilo sustituido, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo cicloalquilalquilo sustituido, un grupo heterociclilo sustituido o un grupo heterocicilalquilo sustituido, que tienen dos o más grupos OH que pueden reaccionar con el compuesto de MOX_2 . Los polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, glicerol, propilenglicol, butanodiolos, butanotrioles, eritritol y sorbitol.

30 La etapa de retirar el HX mediante neutralización implica hacer reaccionar el compuesto con una base para retirar el HX. Las bases adecuadas incluyen bases libres de OH tales como, pero sin limitarse a, alcóxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinotérreos y aminas, que incluyen, pero sin limitarse a, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias y heterocicilalquilaminas. Las aminas adecuadas pueden seleccionarse de, pero sin limitarse a, trietilamina, diisopropilamina, trimetilamina, tripropilamina, tributilamina y terc-butil-metilamina. El HX que se genera por la reacción de formación del compuesto reacciona con la base para formar una sal que puede retirarse de la mezcla de reacción en algunas realizaciones. En el caso en que la base se selecciona de alcóxidos de metales alcalinos y alcóxidos de metales alcalinotérreos, el resultado es la formación de una sal de X y el metal alcalino o alcalinotérreo. En el caso en que la base se selecciona de una amina, el resultado es una sal de amonio de X. En cualquier caso, la sal de X se retira entonces de la mezcla de reacción mediante decantación, centrifugación seguido de decantación, canulación, filtración o sublimación.

35

40

Como ejemplo no limitativo, pueden formarse compuestos de titanio, tal como se muestra en la figura 1. Por ejemplo, el $TiOCl_2$ puede hacerse reaccionar con glicerol, un poliol de alto punto de ebullición, y tras la primera etapa del procedimiento, es decir, la formación de la primera mezcla de reacción, se forma un material ácido, ópticamente transparente, absorbente de UV que contiene $TiO(OCH_2CH(OH)CH_2OH)_2$, o un isómero, HCl, glicerol, y opcionalmente agua. En algunas realizaciones, el pH de la disolución es menor de uno.

45

Tal como se comentó anteriormente, la segunda mezcla de reacción, es decir, el producto de neutralización de base, puede usarse en varios de otros procedimientos. En algunas realizaciones, el procedimiento incluye precipitar un compuesto de fórmula I, II o III a partir del filtrado. En algunas realizaciones, esta precipitación se efectúa por la adición de un anti-disolvente, tal como se muestra en la figura 1. Tales anti-disolventes pueden ser uno cualquiera de varios disolventes no polares, o una mezcla de dos cualquiera o más disolventes. Por ejemplo, los anti-disolventes pueden incluir, pero no se limitan a, acetona, alcanos tales como pentano, hexano u octano, benceno, tolueno, tetrahidrofurano, dietil éter, metil-2-pentanono, metil terc-butil éter, metil etil cetona y/o mezclas de dos cualquiera o más anti-disolventes.

50

Composiciones/dispositivos

55 También se proporcionan composiciones que contienen los compuestos de fórmula I, II, III, o mezclas de dos cualquiera o más de estos compuestos en un disolvente. El disolvente puede ser un modificador de viscosidad. Los disolventes y modificadores de viscosidad adecuados para tales composiciones incluyen, pero no se limitan a,

disolventes orgánicos polares y agua. Por ejemplo, los disolventes orgánicos polares adecuados pueden incluir metanol, etanol, propanol, butanol, terc-butanol, metoxipropanol, trimetoxipropanol, propilenglicol, etilenglicol, glicerol, DMSO, DMF, piridina y/o una mezcla de dos cualquiera o más de tales disolventes.

5 Otras composiciones pueden incluir los compuestos de fórmulas I, II, III o una mezcla de dos cualquiera o más, y una resina polimérica. Las resinas poliméricas adecuadas para tales composiciones incluyen, pero no se limitan a, poliuretanos, polietilenglicol, resinas epoxídicas, poliacrilatos, poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilos, materiales
 10 celulósicos tales como acetatos, nitratos, y similares, resinas fenólicas, resinas de pentaeritritol, polivinilpirrolidona, polisacáridos, poliglucuronatos o copolímeros o mezclas de dos cualquiera o más. Las resinas poliméricas pueden curarse, o al menos curarse parcialmente. Tal como se usa en el presente documento, curada significa que la resina
 puede experimentar un procedimiento que da como resultado uno o más de endurecimiento, polimerización, espesamiento para proporcionar una resina polimérica curada.

Como con otros materiales que contienen los compuestos de las fórmulas especificadas, la inclusión de los compuestos de fórmula I, II, III, o una mezcla de dos cualquiera o más en las composiciones de resina polimérica produce un cambio en el índice de refracción, Δn , de la resina en comparación con la resina sin el/los compuesto(s).
 15 Por ejemplo, η , puede oscilar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2, entre aproximadamente 1,2 y aproximadamente 1,95, entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 1,9, o entre aproximadamente 1,33 y aproximadamente 1,9, tal como 1,52. En algunas realizaciones, la adición de los compuestos a una resina polimérica se denomina dopaje del polímero con el/los compuesto(s). Un dopaje de este tipo incluye cuando el/los
 20 compuesto(s) está(n) presente(s) a un nivel mayor de aproximadamente 1 ppm, en el polímero. El/los compuesto(s) puede(n) estar presente(s) a un nivel de hasta e incluyendo el 90%, cuando se dopan en un polímero. Por tanto, el dopaje, en algunas realizaciones, incluye cuando los compuestos están presentes a un nivel de desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 90%, en el polímero.

Las composiciones del/los compuesto(s) en una resina polimérica pueden formarse, moldearse o mecanizarse para dar diversos dispositivos. Tales dispositivos pueden incluir una fina película del compuesto de fórmula I, II, III, o una
 25 mezcla de dos cualquiera o más sobre un sustrato. Los sustratos adecuados pueden incluir metal, vidrio, cerámica y/o plásticos. Transmitancia de al menos el 90% y/o transmitancia de luz ultravioleta de menos de aproximadamente el 20% en un intervalo de longitud de onda por debajo de aproximadamente 400 nm. La figura 3 es un diagrama de flujo que describe el procedimiento de formación del compuesto de titanilo neutralizado como especie química pura, en polvo. En algunas realizaciones, las partículas son una pluralidad de partículas.

30 También pueden prepararse dispositivos de un sustrato como se describió anteriormente. El sustrato incluye, pero no se limita a, vidrio, metal, polímero, madera, cerámica, papel, tejido, o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos. En algunas realizaciones específicas, el sustrato es una lente de gafas, una lente de cámara, una lente binocular, una lente de telescopio, un espejo, una lente de Fresnel, un disco compacto, un disco DVD, un holograma, una ventana, un teléfono móvil, un asistente de datos personal, una calculadora, una televisión, papel
 35 electrónico, un filtro de privacidad para ordenador o una pantalla táctil de ordenador.

En otros aspectos, los compuestos descritos en el presente documento son útiles como catalizadores de esterificación, catalizadores de transesterificación y/o agentes de reticulación.

Debido a una amplia variedad de aplicabilidad para tales materiales, las composiciones y compuestos anteriores pueden usarse en sistemas estabilizadores frente a UV para recubrimientos. Tales sistemas estabilizadores pueden
 40 incluir un compuesto de fórmula I, II o III, un hidrosilato de un compuesto de fórmula I, II o III, o una partícula de titanio o zirconia obtenida a partir de cualquiera de los métodos anteriores, un hidroxifenil-benzotriazol sustituido, y un estabilizador frente a la luz de aminas impedidas. La eficacia protectora frente a la luz UV del sistema de múltiples componentes normalmente supera la de un sistema que tiene el hidroxifenil-benzotriazol sustituido y un
 45 estabilizador frente a la luz de aminas impedidas a los mismos niveles, pero sin los compuestos o partículas añadidos. Sin querer restringirse a la teoría, la combinación de los materiales anteriores en el sistema estabilizador frente a UV parece tener un efecto sinérgico sobre las propiedades aditivas de los componentes, individualmente o en combinaciones binarias. En otras realizaciones de este tipo, los hidroxifenil-benzotriazoles adecuados son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, varios de los hidroxifenil-benzotriazoles en la clase Tinuvin® de compuestos, y similares. Compuestos de hidroxifenil-benzotriazol Tinuvin® a modo de ejemplo
 50 son aquellos tales como Tinuvin® P, TP, 99-2, 171, 384, 400, R-796, 900, 928 y 1130. En aún otras realizaciones de este tipo, los estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas (HAL) se conocen por los expertos en la técnica, e incluyen, pero no se limitan a, varios de los HAL en la clase Tinuvin® de compuestos, y similares. Compuestos de HAL Tinuvin® a modo de ejemplo son aquellos tales como Tinuvin® 111, 123, 144, 152, 292, 292-HP, 622 y 5100. CHIMASORB 119 es otro compuesto HAL adecuado. En algunas realizaciones, el hidrosilato o composición está
 55 presente desde menos del 1% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso o desde aproximadamente el 0,5% en peso hasta aproximadamente el 4% en peso, o desde aproximadamente el 1% en peso hasta aproximadamente el 3% en peso. En realizaciones adicionales, el hidroxifenil-benzotriazol está presente desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso, o desde aproximadamente el 1% en peso hasta aproximadamente el 3% en peso; y el estabilizador frente a la luz de aminas impedidas está presente desde

aproximadamente el 0,5% en peso hasta aproximadamente el 4% en peso, o desde aproximadamente el 0,5% en peso hasta aproximadamente el 2% en peso. Tales estabilizadores frente a UV pueden usarse en una variedad de pinturas y recubrimientos conocidos por los expertos en la técnica.

Desulfurización

5 Los compuestos pueden usarse en procedimientos para reducir el contenido en azúcar de los combustibles. La reducción del contenido en azúcar en combustibles derivados del petróleo se ha considerado durante mucho tiempo un medio de reducción de la contaminación del aire a partir del gas de escape de transporte. La industria del refino normalmente emplea procedimientos de hidrodesulfurización para retirar tioles, sulfuros y disulfuros del petróleo
10 crudo. Sin embargo, compuestos resistentes tales como dibenzotiofeno y sus derivados requieren condiciones mucho más extremas, tales como altas presiones de hidrógeno a temperaturas elevadas, para lograr niveles de azufre ultra-bajos.

Una alternativa a la hidrodesulfurización es la desulfurización oxidativa (ODS) combinada con extracción. La ODS de compuestos resistentes se basa en la propensión de tales compuestos resistentes a oxidarse para dar sulfóxidos o sulfonas en condiciones suaves, que pueden retirarse mediante agentes de extracción polares. Se han usado
15 oxidantes tales como óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, ozono, peróxidos orgánicos, oxígeno, aire y perácidos. Se sabe que la oxidación de derivados de tiofeno con peróxido de hidrógeno tiene lugar en presencia de disolventes de ácido orgánico tales como HCO_2H , $\text{CH}_3\text{-}_x\text{Cl}_x\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, y similares, donde x es 0, 1, 2 ó 3. Diversos catalizadores y promotores estudiados, incluyen ácido sulfúrico, ácido tungstofórico (TPA), metiltioxorrenio (VII), acetilacetato de vanadio, tamices moleculares de titanio, silicatos de vanadio y muchos
20 otros. Desgraciadamente, muchos de tales catalizadores soportados por sólidos adolecen de la desactivación que surge a partir de la lixiviación de metales, la adsorción de sulfona, o combinaciones de los mismos. Además, diversos agentes de extracción estudiados incluyen: compuestos orgánicos volátiles (COV) polares, líquidos iónicos caros y ácidos corrosivos; algunos de los cuales plantean problemas medioambientales y de seguridad adicionales.

Los compuestos de fórmula I, descritos anteriormente, pueden usarse como catalizadores para la reducción de los
25 niveles de azufre o nitrógeno en combustibles. Sin querer restringirse a la teoría, se cree que los compuestos de fórmula I actúan para catalizar la formación de perácido en la mezcla de reacción. Entonces el perácido oxida las especies de azufre o nitrógeno para dar especies de sulfonas o N-óxido, respectivamente. Las sulfonas o el N-óxido se retiran entonces del combustible mediante extracción con el ácido a granel que forma parte de la mezcla de reacción.

30 Se dan a conocer métodos de uso de los compuestos como catalizadores de sulfoxidación. En tales realizaciones, se mezcla una fuente de combustible que contiene un compuesto de refracción que contiene azufre, o un contaminante con azufre, con un disolvente apropiado y se añade una alícuota de una disolución de un compuesto de fórmula I. En otras realizaciones, se proporcionan métodos de usar los compuestos como catalizadores de oxidación de nitrógeno. En tales realizaciones, se mezcla una fuente de combustible que contiene un contaminante
35 que contiene nitrógeno con un disolvente apropiado y se añade una alícuota de una disolución de un compuesto de fórmula I. Tanto los contaminantes de azufre como los de nitrógeno pueden estar presentes en el mismo combustible y pueden tratarse con las mismas composiciones de catalizador.

Las fuentes de combustible adecuadas son cualquier fuente de combustible contaminado con azufre o nitrógeno
40 incluyendo, pero sin limitarse a, petróleo crudo, combustibles diésel y gasolinas craqueadas térmicamente tales como gasolina, gasolina de viscorreducción, gasolina de coquizador y gasolina craqueada catalíticamente. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "gasolinas craqueadas" se refiere a cualquiera de varios combustibles formados degradando térmicamente hidrocarburos de peso molecular superior sobre catalizadores. Tales procedimientos y catalizadores de craqueo se conocen bien en la técnica y se usan de manera rutinaria en la producción de fuentes de combustibles.

45 Tal como se usa en el presente documento, el término contaminante se refiere a cualquier cantidad de un compuesto o compuestos deseados en un combustible, tal como compuestos que contienen azufre o nitrógeno. Además, tal como se usa en el presente documento, descontaminado se refiere a una reducción en el nivel de contaminante en un producto en comparación con el nivel de contaminante antes del tratamiento. Por tanto, descontaminado no significa necesariamente que se eliminan todos los contaminantes, aunque puede incluir la
50 descontaminación completa, sino que más bien descontaminado significa que se reduce la cantidad de contaminante, en comparación con el combustible antes de un tratamiento de descontaminación. En algunas realizaciones, los combustibles descontaminados tienen al menos una reducción del 10% en la contaminación en comparación con el combustible contaminado que se proporciona. En otras realizaciones, la reducción puede ser de manera diversa de al menos el 20%, al menos el 30%, al menos el 40%, al menos el 50%, al menos el 60%, al
55 menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, o incluso de hasta el 100%.

Los compuestos de refracción que contienen azufre incluyen, pero no se limitan a mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofeno, benzotiofeno (BT), alquilbenzotiofenos, dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT),

alquildibenzotiofenos tales como 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT), compuestos de azufre orgánico de alquilnaftalenos, y derivados de tales compuestos.

Los contaminantes que contienen nitrógeno incluyen, pero no se limitan a heterociclos de nitrógeno. Por ejemplo, tales heterociclos de nitrógeno incluyen, pero no se limitan a, carbazol, imidazol, triazoles, benzotriazoles, 5 quinuclidina, aziridina, azetidina, pirrolidina, pirazolidina, pirrol, pirrolidina, pirazol, tetrazoles, piperidina, piperazina, morfolina, piridina, pirimidina, piridazina, triazina, dihidropiridina, indol, indolinas, isoindoles, azaindoles, indazol, indolizina, benzotriazol, bencimidazol, pirazolopiridina, azabencimidazolilo, triazolopiridina, isoxazolopiridina, purina, adenina, guanina, quinolina, isoquinolina, quinolizina, quinoxalina, quinazolina, ftalazina, naftiridina, pteridina, 10 dihidroindol, tetrahydroindol, tetrahydroindazol, tetrahydrobencimidazol, tetrahydrobenzotriazol, tetrahydropirrolopiridina, tetrahydropirazolopiridina, tetrahydroimidazopiridina, tetrahydrotriazolopiridina y tetrahydroquinolina, y derivados de los mismos. Los disolventes adecuados para sulfoxidación incluyen, pero no se limitan a, disolventes de ácido orgánico tales como HCO_2H , $\text{CH}_3\text{-}_x\text{Cl}_x\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, y similares, donde x es 0, 1, 2 ó 3.

Los métodos de descontaminación de combustibles, según algunas realizaciones, incluyen preparar una mezcla de un combustible contaminado con azufre y/o nitrógeno, un compuesto de fórmula I, un ácido orgánico; y un oxidante; 15 y recuperar el combustible descontaminado. A continuación se facilitan varios ejemplos en los que se preparan petróleos que tienen un contenido en azufre o nitrógeno, en forma de benzotiofenos y carbazol, y en los que se usan los presentes compuestos como catalizadores para descontaminar el petróleo en condiciones experimentales. Mediante tal control de las condiciones, puede determinarse y monitorizarse la eficacia del catalizador.

Según algunas realizaciones, el catalizador usado para la desulfurización es bis(etilenglicol)oxotitanio (IV), bis(glicerol)oxotitanio (IV), bis(eritritol)oxotitanio (IV), bis(sorbitol)oxotitanio (IV), o una mezcla de cualquiera de dos o 20 más de tales compuestos o compuestos de agrupación.

El ácido orgánico que se usa, puede ser uno que se conoce en la técnica para su uso con otros sistemas de catalizador de este tipo. Por ejemplo, el ácido orgánico puede ser HCO_2H , $\text{CH}_3\text{-}_x\text{CCl}_x\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, y mezclas de cualquiera de dos o más de tales ácidos, donde x es 0, 1, 2 ó 3. Asimismo el oxidante que se usa puede ser un 25 material tal como óxidos de nitrógeno orgánicos, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, una lejía tal como hipoclorito de sodio, ozono, peróxidos orgánicos, oxígeno, aire, perácidos, y mezclas de cualquiera de dos o más de tales compuestos. Dependiendo del combustible y de otros reactantes, la cantidad de ácido orgánico usado en razón con respecto a la cantidad de combustible puede oscilar entre 1:1 y superior. En algunas realizaciones, la razón de ácido con respecto a combustible es de 1:1, 4:1 en otras realizaciones, o aproximadamente 10:1 aún en otras 30 realizaciones.

Tal como se usa en el presente documento, el término peróxidos orgánicos se refiere a grupos orgánicos que tienen una funcionalidad peróxido de fórmula $\text{RC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{R}'$, donde R y R' son individualmente grupos alquilo, alqueno, alquino, arilo, ciclilo, heterociclilo o heteroarilo. Tales compuestos pueden incluir, pero no se limitan a peróxido de benzoílo. Tal como se usa en el presente documento, el término óxido de nitrógeno orgánico se refiere a 35 compuestos orgánicos que están sustituidos con un grupo NO, tal como, pero sin limitarse a N-óxido de piridina, N-óxido de morfolina. Tal como se usa en el presente documento, el término perácidos se refiere a cualquier ácido orgánico que tiene una funcionalidad peroxo para la fórmula $\text{R}''\text{C}(\text{O})\text{OOH}$, donde R'' es un grupo alquilo, alqueno, alquino, arilo, ciclilo, heterociclilo o heteroarilo. Tales perácidos se definen como ácidos carboxílicos que se han tratado con peróxido de hidrógeno para formar una especie de fórmula general $\text{R}''\text{C}(\text{O})\text{OOH}$. Los ejemplos de tales 40 perácidos incluyen, pero no se limitan a, ácido perfórmico, ácido peracético, ácido pertrifluoroácido, y similares.

Las razones de los componentes usados en las reacciones de descontaminación para desulfurizar o desnitrógenar combustibles pueden variarse para optimizar un catalizador, ácido, oxidante o temperatura particulares. Por tanto, en algunas realizaciones, la cantidad de combustible en la mezcla de reactantes puede variar de desde aproximadamente el 30 hasta el 70% en peso, o desde aproximadamente el 40 hasta el 60% en peso en otras 45 realizaciones. En algunas realizaciones, el ácido orgánico está presente desde aproximadamente el 20 hasta el 60% en peso, o desde aproximadamente el 25 hasta el 40% en otras realizaciones. El ácido orgánico se hace reaccionar con el oxidante para formar una especie de perácido que es la fuente de oxidación para los contaminantes de azufre o nitrógeno, pero el ácido orgánico también actúa como el agente de extracción para retirar las sulfonas o el óxido de nitrógeno del combustible.

El nivel de oxidante se basa normalmente en la razón en moles con respecto al contaminante de azufre o nitrógeno presente. Puede esperarse que la razón deseada de oxidante con respecto a azufre sea de 1:1 en una base por mol, sin embargo, pueden ser necesarias cargas superiores de hasta 3:1 o incluso hasta 8:1 para lograr el perfil cinético deseado. En algunas realizaciones, el oxidante está presente en la mezcla desde aproximadamente el 5 hasta el 20% en peso, o desde aproximadamente el 10 hasta el 18% en peso, en otras realizaciones.

Generalmente, cuanto menor sea la carga de catalizador para lograr la eficacia deseada, mejor será en cuanto al coste. Sin embargo, la carga de catalizador puede variar ampliamente. El catalizador puede estar presente en la mezcla desde aproximadamente el 0,02 hasta el 0,8% en peso, según algunas realizaciones, o desde

aproximadamente el 0,04 hasta el 0,4% en peso, en otras realizaciones. En otras realizaciones, el catalizador está presente en una razón de 0,5 ppm o mayor con respecto al combustible.

5 En una realización particular, el catalizador se elimina y se usa un hipoclorito, tal como hipoclorito de sodio, como el oxidante. En tal caso, la acción del hipoclorito sobre el ácido orgánico tal como ácido acético produce una especie de perácido que puede oxidar el azufre para dar una sulfona, que entonces se retira de la mezcla de combustible.

La temperatura de la reacción y el tiempo también desempeñan un papel en la eficacia del catalizador y la cinética de reacción. La temperatura puede oscilar entre temperatura ambiente y superior. El límite superior está limitado por el deseo de mantener el reactante en el reactor y no perder reactantes y/o productos debido a sobrecalentamiento. Por tanto, en algunas realizaciones, los métodos se realizan a temperatura ambiente. Sin embargo, en otras realizaciones, la temperatura de la reacción puede oscilar entre aproximadamente 30 y 130°C, o entre aproximadamente 40 y 60°C. También se considera el tiempo de la reacción. En un reactor aislado, esto es simplemente lo que tarda la reacción en realizarse antes del procedimiento, sin embargo, en sistemas en línea, el tiempo se determina como el tiempo de residencia en el reactor. Este tiempo puede variar dependiendo de los reactantes, el nivel de contaminante o varios de otros factores conocidos por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, el tiempo oscila entre aproximadamente 5 segundos y 60 minutos. Aunque en otras realizaciones, el tiempo oscila entre aproximadamente 1 minuto y 30 minutos, o entre aproximadamente 1 minuto y 10 minutos.

La figura 8 es un diagrama de flujo de procedimiento de una realización de un proceso de sulfoxidación tal como los descritos anteriormente. La fuente A puede comprender una entrada de corriente de fluido orgánico rica en azufre al interior del procedimiento en el punto de mezclado 1, donde el fluido orgánico puede ser un fluido tal como los descritos anteriormente. La fuente Q puede comprender un oxidante introducido en el sistema en el reactor 10, donde el oxidante puede comprender oxidantes descritos anteriormente, donde el oxidante se mezcla con la corriente de fluido orgánico en el punto de mezclado 1. La fuente Q puede comprender una entrada eléctrica en realizaciones en las que el oxidante se produce mediante hidrólisis.

La mezcla a partir del punto de mezclado 1 puede combinarse con un catalizador en el reactor 2 para formar una mezcla de reacción de petróleo bifásica, dando como resultado la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre dentro del reactor 2, donde los compuesto de azufre oxidados se extraen de la fase de fluido orgánico al interior de una fase de reacción acuosa. El catalizador puede ser los descritos anteriormente. El catalizador puede entrar en el reactor 2 como un sólido o un líquido, y puede transferirse al reactor 2 desde el punto de mezclado 1. En algunas realizaciones, el mezclado realizado en los puntos de mezclado 1 y 11 puede realizarse en el reactor 2.

30 Puede transferirse una corriente B de reacción de petróleo bifásica desde el reactor 2 hasta el separador 3, donde puede separarse un material E extraído polar rico en azufre de un refino C de bajo contenido en azufre (o esencialmente libre de azufre). El material E extraído rico en azufre (que comprende catalizadores y compuestos de azufre oxidados) puede transferirse desde el separador 3 hasta una torre 4 de destilación, donde pueden separarse las sobrecargas F de destilado (material extraído puro, tal como disolvente) a través de la destilación de los materiales G pesados de destilado, donde los materiales pesados de destilado pueden comprender compuestos de azufre oxidados (tales como sulfonas orgánicas) y catalizador. Las sobrecargas F de destilado pueden devolverse al punto 11 de mezclado. En algunas realizaciones, el material E extraído rico en azufre puede representar aproximadamente el 15% de la corriente B de reacción de petróleo bifásica y el refinado C de bajo contenido en azufre (o esencialmente libre de azufre) puede representar aproximadamente el 85% de la corriente B de reacción de petróleo bifásica.

Los materiales G pesados de destilado pueden transferirse al extractor 5, donde puede extraerse el catalizador a través del procedimiento H usando la torre 6 de destilación, y puede devolverse el disolvente al extractor 5 a través del procedimiento I. El concentrado K de catalizador puede devolverse al punto 11 de mezclado. Los materiales J pesados que contienen sal, ricos en azufre restantes pueden transferirse desde el extractor 5 hasta el extractor 7, donde pueden retirarse las sales a través de la salida N de lavado acuoso y devolverse al reactor 10. Cuando el oxidante es NaOCl, el procedimiento en el extractor 7 puede comprender una extracción de sal. El extractor 7 puede comprender un lavado con disolvente cuando se usan otros oxidantes. Puede introducirse agua en el extractor 7 a través de la entrada L.

Los materiales M pesados ricos en azufre (por ejemplo, compuestos orgánicos ricos en azufre) pueden transferirse desde el extractor 7 hasta el reactor 8. El reactor 8 puede comprender un reactor a alta temperatura y puede utilizar un catalizador, tal como un catalizador de lecho sólido. En el reactor 8, los materiales pesados ricos en azufre pueden fraccionarse catalíticamente dando SO₂ y compuestos orgánicos, donde el SO₂ puede retirarse del reactor 8 en la salida P de SO₂. Los compuestos O orgánicos recuperados producidos en el reactor 8 (por ejemplo, petróleo, etc.) pueden transferirse desde el reactor 8 hasta el punto 9 de mezclado donde los compuestos O orgánicos se mezclan con el refino C de bajo contenido en azufre y pueden transferirse a la salida D de gasoil de bajo contenido en azufre.

Un experto en la técnica se dará cuenta fácilmente de que todos los intervalos y todas las razones comentadas

pueden describir y de hecho, lo hacen necesariamente, todos los subintervalos y subrazones en los mismos para todos los fines y de que tales subintervalos y subrazones también forman parte integrante de esta invención. Puede reconocerse fácilmente que cualquier intervalo o razón enumerado describe suficientemente y permite que el mismo intervalo o razón se divida en al menos mitades, tres partes, cuatro partes, cinco partes, diez partes, etc., iguales.

5 Como ejemplo no limitativo, cada intervalo o razón comentado en el presente documento puede dividirse fácilmente en una tercera parte inferior, tercera parte medio y tercera parte superior, etc.

La presente invención se entenderá mejor haciendo referencia al siguiente ejemplo que está pensado para el fin de ilustración y no se pretende ni debe interpretarse en modo alguno que sea limitativo del alcance de la presente invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas a la misma.

10 Parte experimental

Ejemplo 1

Preparación de bis(glicerol)oxotitanio(IV). Se diluyó oxiclورو de titanio (2 kg, Millennium Chemicals) con agua desionizada (2 kg) y entonces se añadió a un matraz de fondo redondo de 20 l que contenía glicerina (2 kg). Se permitió que la mezcla se agitara hasta que se logró un color pajizo. Entonces se calentó el matraz de fondo redondo de 20 l hasta 50°C a vacío (-85 KPa (-25 en Hg)) en un evaporador rotatorio para retirar ácido clorhídrico y agua en exceso. Cuando no se observó condensado líquido adicional, se volvió a cargar el matraz con agua (0,65 l) y se sometió a evaporación rotatoria para retirar adicionalmente ácido clorhídrico y agua en exceso. Esto se repitió 2 veces más. Tras la evaporación final, se pesó el líquido viscoso, de color pajizo (2,64 kg) y se diluyó con metoxipropanol (0,85 kg) para reducir la viscosidad. Esto se neutralizó entonces con trietilamina (3,3 kg, 33% p/p en etanol). Entonces se enfrió bruscamente la disolución neutralizada combinada durante varias horas produciendo agujas similares a varillas de clorhidrato de trietilamina. Se retiró el clorhidrato de trietilamina cristalino mediante filtración a vacío. Se añadió el filtrado lentamente a acetona (70 l) haciendo que el producto precipitara como un sólido blanco. Entonces se decantó la acetona y se obtuvo un residuo sólido blanquecino. Entonces se lavó vigorosamente el residuo sólido blanquecino con hexanos (20 l) para proporcionar un polvo blanco fino. Se recogió el polvo mediante filtración (rendimiento > el 63% basándose en Ti). % de Ti calculado: 16,98. Análisis: 16,7; pf mediante DSC (grados) 273°C; EM-ESI (modo positivo) 245 amu; ¹H-RMN (DMSO-d6) 4,25 (s a, 4 H), 3,45 (m, 2 H), 3,38 (m, 4 H), 3,31 (m, 4 H).

15
20
25

Ejemplo 2

Preparación de bis(etilenglicol)oxotitanio (IV). Se diluyó oxiclورو de titanio (100,75 g, Millennium Chemicals) con agua desionizada (100,15 g) y entonces se añadió a un matraz de fondo redondo de 1 l que contenía etilenglicol (59,7 g, VWR). Se permitió que la mezcla se agitara hasta que se logró un color verde pálido. Entonces se calentó el matraz de fondo redondo de 1 l hasta 65°C a vacío (-85 KPa (-25 en Hg)) en un evaporador rotatorio para retirar ácido clorhídrico y agua en exceso. Cuando no se observó condensado líquido adicional, se volvió a cargar el matraz con agua (50 ml) y se sometió a evaporación rotatoria para retirar adicionalmente ácido clorhídrico y agua en exceso. Esto se repitió 2 veces más. Tras la evaporación final, se pesó el líquido viscoso, transparente (90,3 g).

30
35

Ejemplo 3

Preparación de bis(monobutil éter de dietilenglicol)oxotitanio (IV) [(BuO(CH₂)₂O(CH₂)₂O)₂TiO]. Se diluyó oxiclورو de titanio (17,6 g, Millennium Chemicals) con agua desionizada (17,6 g) y entonces se añadió a un matraz de fondo redondo de 1 l que contenía monobutil éter de dietilenglicol (15 g, VWR). Se permitió que la mezcla se agitara hasta que se logró un color naranja pálido. Entonces se calentó el matraz de fondo redondo de 1 l hasta 65°C a vacío (-85 KPa (-25 en Hg)) en un evaporador rotatorio para retirar ácido clorhídrico y agua en exceso. Cuando no se observó condensado líquido adicional, se volvió a cargar el matraz con agua (50 ml) y se sometió a evaporación rotatoria para retirar adicionalmente ácido clorhídrico y agua en exceso. Esto se repitió 2 veces más. Tras la evaporación final, se pesó el petróleo amarillo, viscoso (22 g). ¹H-RMN (DMSO-d6) 4,19 (s a, 6 H), 3,45-3,39 (m, 12 H), 3,37-3,34 (m, 4 H), 3,31 (m, 4 H), 1,41 (m, 4 H), 1,24 (m, 4 H), 0,81 (t, 6 H).

40
45

Ejemplo 4

Preparación de polímeros. Se disolvió bisglicerolato-oxotitanio (IV) en dimetilsulfóxido (DMSO) a una carga del 10% en peso de sólidos. Se añadieron 2 ml de esta disolución a 2 ml de agua destilada y se agitó para garantizar una disolución de partida homogénea. Se colocó la disolución resultante en una cubeta de cuarzo que se había aclarado tras veces con agua destilada filtrada a través de un filtro de PTFE de 0,2 µm. Se colocó la cubeta en un analizador de tamaño de partícula. Inicialmente, se mantuvo la temperatura constante a 20°C y se midió el tamaño de partícula a intervalos regulares. Tras 29 horas, se aumentó la temperatura hasta 50°C y se mantuvo constante a ese valor y se realizaron de nuevo mediciones de tamaño de partícula a intervalos regulares. Los datos de tamaño de partícula no muestran cambio en el tamaño de partícula a lo largo del tiempo a 20°C, pero muestran un tamaño de partícula

50

creciente de manera constante a lo largo del tiempo a 50°C.

Ejemplos de desulfurización

El procedimiento de realizar sulfoxidación con los compuestos de fórmula I que se describió en general anteriormente, se entenderá mejor mediante los siguientes métodos y ejemplos generales.

5 Ejemplo 5

Se usaron tres métodos generales para preparar diversas muestras. Cada una implicó la preparación de un petróleo modelo disolviendo dibenzotiofeno (DBT) en tetralina para dar disoluciones con un contenido en azúcar de aproximadamente 15.000 partes por millón (ppm) (aproximadamente 0,76 gramos de DBT disueltos en 8,33 gramos de tetralina). Se usó un baño circulante calentado para controlar la temperatura ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) / ($\pm 0,1$ K) del reactor (J-KEM), a aproximadamente 49,8°C (323 K), para las muestras de temperatura elevada. Se retiraron alícuotas de la fase oleosa a diversos intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para determinar el grado de conversión del DBT. Se agitaron las reacciones con una velocidad de barra de mezclado de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método general A. Se prepararon disoluciones de catalizador del 40% en peso de bis(glicerol)oxotitanio (IV) en metanol. Entonces se llevaron a cabo los experimentos de desulfurización oxidativa combinando ácido acético con el petróleo modelo en un reactor de vidrio de carga discontinua, añadiendo una alícuota medida de la disolución de catalizador y añadiendo luego una cantidad del oxidante.

Método general B. Se llevaron a cabo los experimentos de desulfurización oxidativa combinando ácido acético y el catalizador sólido, bis(glicerol)oxotitanio (IV), con el petróleo modelo en un reactor de vidrio de carga discontinua, y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante.

Método general C. Se llevaron a cabo los experimentos de desulfurización oxidativa combinando ácido acético y una alícuota medida de una disolución al 40% en peso de bis(glicerol)oxotitanio (IV) en metanol con el petróleo modelo en un reactor de presión revestido de vidrio. El tiempo de reacción comenzó tras la presurización con aire.

Métodos analíticos

Se llevó a cabo HPLC usando un cromatógrafo de líquidos HP 1090 dotado de un horno de columna y un detector por red de diodos. Se controló el sistema y se recogieron los datos usando un software Chemstation de HP V. 5.03. La columna fue una columna Luna (2) C-18, 250X 4,6 mm de Phenomenex. El horno de columna se mantuvo a 40°C. Los disolventes contenían acetonitrilo (acetonitrilo de calidad para HPLC de J.T. Baker, componente n.º 9017-03) y agua Milli-Q. El programa de disolvente fue el 50% de disolvente A, resto B, con una rampa hasta el 100% de disolvente A en 20 minutos y un mantenimiento de 2 minutos. Volviendo a las condiciones de partida, hubo un retardo de equilibración de 8 minutos antes de la inyección de la muestra siguiente. La velocidad de flujo fue de 1,0 ml/min y el volumen de inyección fue de 10 μl . El detector por red de diodos se fijó a 260 nm (decalina) y 325 nm (tetralina) con anchos de banda de 4 nm. Se ayudó a la identificación de los materiales de partida y los productos de reacción mediante la comparación de los tiempos de retención con patrones comerciales. Se usó una curva de calibración de cinco puntos para deducir las concentraciones de analito, describiendo los valores de rendimiento en porcentaje en consumo en porcentaje del material de partida de benzotiofeno.

Se realizaron experimentos de RMN en un dispositivo VRMNS-500 de Varian en d8-tolueno a menos que se indique otra cosa. Se obtuvieron los espectros de óxido de estireno y óxido de trans-estilbeno sobre materiales disponibles comercialmente y se usaron para comparación con los espectros de productos de oxidación.

40 Desulfurización

Se realizaron las reacciones variando la carga de catalizador (vol. cat.), la concentración de oxidante (oxidante, concentración de H_2O_2), la concentración de ácido (ácido, ácido acético al 25% frente a ácido acético glacial) y la temperatura (T) según el método general A y se analizaron para determinar la conversión en porcentaje (% de rendimiento) tras 1 hora. El catalizador fue una disolución en metanol al 40% en peso de bis(glicerol)oxotitanio(IV). El volumen de ácido fue de entre aproximadamente 8,35 y aproximadamente 8,37 g. La cantidad de oxidante fue de aproximadamente 2,80 g. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 1 y en la figura 6.

Tabla 1: Resultados de desulfurización

Muestra	Vol. cat.	Ácido	Oxidante	T	% de rendimiento
1	10 μ l	Ácido acético al 25%	H ₂ O ₂ (25%)	TA	0
2	10 μ l	Ácido acético al 25%	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	16,6
3	10 μ l	Ácido acético al 25%	H ₂ O ₂ (50%)	TA	0
4	10 μ l	Ácido acético al 25%	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	1,4
5	100 μ l	Ácido acético al 25%	H ₂ O ₂ (25%)	TA	0,2
6	100 μ l	Ácido acético al 25%	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	1,9
7	100 μ l	Ácido acético al 25%	H ₂ O ₂ (50%)	TA	0,3
8	100 μ l	Ácido acético al 25%	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	3,6
9	10 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (25%)	TA	3,9
10	10 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	96,4
11	10 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (50%)	TA	9
12	10 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	40,9
13	100 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (25%)	TA	28,3
14	100 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	100
15	100 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (50%)	TA	89,8
16	100 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
17	100 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
18	100 μ l	Ácido acético glacial	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100

Muestra 19. Debido al resultado de rendimiento del 100 % de la muestra 16, se repitieron las mismas condiciones en alícuotas retiradas a intervalos de 10 minutos durante 40 minutos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 2:

- 5 Tabla 2: Resultados de rendimiento a tiempo t, para un volumen de catalizador de 100 μ l, en ácido acético glacial, H₂O₂ al 50%, a 50°C.

t (min)	% de conversión
10	63,4
20	98,8
30	100
40	100

Muestra 20. Se repitieron las condiciones de la muestra 19, pero con una velocidad de giro de agitador del reactor de 400 rpm. Se retiraron alícuotas para el análisis a los 5, 15 y 25 minutos para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 3.

- 10 Tabla 3: Resultados con velocidad de giro de agitador más rápida

t (min)	% de conversión
5	50,6
15	99,2
25	100

Muestra 21. Se repitieron las condiciones de la muestra 20, sin embargo se duplicó la razón en masa de ácido acético glacial con respecto a tetralina. Se retiraron alícuotas para el análisis a los 5, 10 y 12 minutos para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 4.

Tabla 4: Razón de ácido acético con respecto a tetralina superior

t (min)	% de conversión
5	99,3
10	100
12	100

- 15 Muestra 22. Se repitieron las condiciones de la muestra 21, sin embargo se redujo la concentración de peróxido de hidrógeno hasta 3 equivalente molares con respecto a DBT. Se retiraron alícuotas para el análisis a los 5, 15 y 25 minutos para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 5.

Tabla 5: Peróxido de hidrógeno a 3 equivalentes

t (min)	% de conversión
5	84,4
15	100
25	100

Muestras 23 - 39. Se realizaron las reacciones variando la cantidad de volumen de catalizador (vol. cat.), el nivel de oxidante (oxidante, concentración de H₂O₂), la concentración de ácido (ácido, ácido acético al 25% frente a ácido acético glacial) y la temperatura (T) según el método general B y se analizaron para determinar la conversión en porcentaje (% de rendimiento) tras 1 hora. TA se define como una temperatura ambiente de aproximadamente 20°C. El catalizador fue bis(glicerol)oxotitanio(IV) sólido (solubilidad limitada en ácido acético). La cantidad de ácido fue de entre aproximadamente 8,34 y aproximadamente 8,38 g. La cantidad de oxidante fue de aproximadamente 2,80 g. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 6.

Tabla 6: Desulfurización mediante el método general B.

Muestra	Ácido	Peso	Ox	T	% de rendimiento
23	Ácido acético al 25%	8,6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	0
24	Ácido acético glacial	8,5 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	84,9
25	Ácido acético al 25%	84,5 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	3,5
26	Ácido acético glacial	84,1 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	100
27	Ácido acético al 25%	8,4 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	1,3
28	Ácido acético glacial	8,5 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	99,2
29	Ácido acético al 25%	83,7 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	2,7
30	Ácido acético glacial	83,5 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
31	Ácido acético glacial	84,0 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
32	Ácido acético al 25%	8,6 mg	H ₂ O ₂ (50%)	TA	0
33	Ácido acético glacial	8,6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	TA	11,6
34	Ácido acético al 25%	84,6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	TA	0
35	Ácido acético glacial	84,4 mg	H ₂ O ₂ (25%)	TA	92,9
36	Ácido acético al 25%	8,4 mg	H ₂ O ₂ (25%)	TA	0
37	Ácido acético glacial	8,4 mg	H ₂ O ₂ (50%)	TA	21
38	Ácido acético al 25%	84,3 mg	H ₂ O ₂ (50%)	TA	0,5
39	Ácido acético glacial	84,7 mg	H ₂ O ₂ (50%)	TA	95,9

10 Efecto del catalizador sobre compuestos orgánicos que contienen nitrógeno

Los destilados de petróleo son mezclas complejas y a menudo contienen heterociclos que contienen nitrógeno y olefina. También se realizaron experimentos empleando estireno y trans-estilbeno y carbazol para obtener un modelo del efecto de los catalizadores sobre heterociclos con nitrógeno y olefina en combustibles. El portador modelo empleado fue d₈-tolueno de modo que pudo realizarse el análisis mediante espectroscopía de RMN. En las condiciones y tiempos de reacción descritos anteriormente, no se observaron productos de oxidación de estireno. El trans-estilbeno no mostró ninguna oxidación a los 15 minutos y se observó una oxidación de ~ el 13% para dar óxido de trans-estilbeno tras 1 hora. Se observó la oxidación completa de carbazol en el plazo de 15 minutos tal como se pone de manifiesto por la desaparición de la resonancia de protones N-H.

Se preparó un petróleo modelo disolviendo independientemente una olefina (estireno y trans-estilbeno) hasta el 10% en peso en dg-tolueno (6 gramos). Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo combinando ácido acético (18 g) con el petróleo modelo en un reactor de vidrio de carga discontinua, añadiendo 100 µl de una disolución al 40% en peso de bis(glicerol)oxotitanio (IV) en metanol y añadiendo luego 5 equivalentes molares de disolución al 50% de H₂O₂ (base de olefina). El reactor mezcló a una velocidad de agitador de 200 rpm. Se usó un baño circulante calentado para controlar la temperatura (± 0,1°C)/(± 0,1 K) del reactor (J-KEM), a 49,8°C (323 K). Se realizó el experimento durante una hora extrayendo alícuotas a los 15 minutos y 1 hora para su conversión. Tras 15 minutos no se observó oxidación para olefina mediante análisis de ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Tras 1 hora, no se observó oxidación para estireno y sólo se observó epoxidación parcial (13%) para trans-estilbeno tras 1 hora.

Se preparó un petróleo modelo disolviendo carbazol (10%) en d₈-tolueno (6 gramos). El experimento de oxidación se llevó a cabo combinando ácido acético (18 g) con el petróleo modelo en un reactor de vidrio de carga discontinua, añadiendo 100 µml de una disolución al 40% en peso de bis(glicerol)oxotitanio (IV) en metanol y añadiendo luego 5 equivalentes molares de una disolución al 50% de H₂O₂ (base de olefina). Se usó un baño circulante calentado para controlar la temperatura (± 0,1°C)/(± 0,1 K) del reactor (J-KEM), a 49,8°C (323 K). Se realizó el experimento durante una hora extrayendo alícuotas a los 15 minutos y 1 hora para su conversión. Tras 15 minutos se observó

oxidación completa para carbazol tal como se pone de manifiesto por la desaparición de la tensión de N-H mediante $^1\text{H-RMN}$.

- 5 Las reacciones que se producen en el procedimiento implican presumiblemente la formación de ácido peracético catalizado por los compuestos de fórmula I. El ácido peracético tiene solubilidad cruzada en la fase oleosa y puede reaccionar con DBT para formar sulfóxidos. Los sulfóxidos tienen solubilidad cruzada con la fase de ácido acético y pueden oxidarse adicionalmente para dar la sulfona que tiene una afinidad mayor por la fase de ácido acético. Las reacciones y las transferencias de masas se representan gráficamente en la figura 7.

Cinética de desulfurización

- 10 Se preparó un petróleo modelo disolviendo DBT (72,4 mg, 0,39 mmoles), benzotiofeno (BT) (54,1 mg, 0,4 mmoles), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) (81,0 mg, 0,41 mmoles) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) (78,5 mg, 0,37 mmoles) en decalina. El experimento de oxidación se llevó a cabo combinando ácido acético (12 g) con el petróleo modelo en un reactor de vidrio de carga discontinua, añadiendo 100 μl de una disolución al 40% en peso de bis(glicerol)oxotitanio (IV) en metanol y añadiendo luego 2,8 gramos de una disolución al 50% de H_2O_2 (razón de O:S 26:1). El reactor mezcló a una velocidad de agitador de 200 rpm. Se usó un baño circulante calentado para controlar la temperatura ($\pm 0,1^\circ\text{C}$)/($\pm 0,1$ K) del reactor (J-KEM) a aproximadamente $49,8^\circ\text{C}$ (323 K). Se realizó el experimento durante media hora extrayendo alícuotas a intervalos de 5, 15 y 30 minutos (se permitió que se produjera la separación de fases completa, punto en el cual se tomaron muestras y se anotó el tiempo). Los datos cinéticos mostrados en la figura 3 se representan gráficamente en comparación con los resultados del ácido tungstofórico tal como se determina por Yazu *et al.* Chemistry Letters 32(10), 920 (2003).

- 20 Tal como se muestra en la figura 5, la desaparición de DBT y sus derivados son de pseudo-primer orden en condiciones de peróxido y ácido acético en exceso. Tal como puede observarse, las velocidades de oxidación siguen el orden $\text{DBT} > \text{BT} > \text{MDBT} > \text{DMDBT}$. En cambio, las velocidades para DBT y DMDBT observadas por Yazu fueron idénticas.

- 25 La descripción anterior de la invención se ha representado para fines de ilustración y descripción. Los dibujos y la descripción se escogieron con el fin de explicar los principios de la invención y su aplicación práctica.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula I:



en la que;

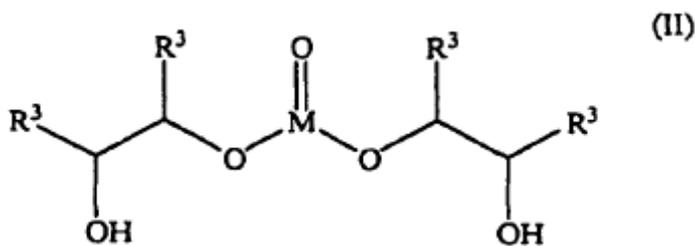
5 M es Ti, Zr o Hf;

R² en cada aparición es individualmente un grupo alquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo cicloalquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo cicloalquilalquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo heterociclilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, o un heterociclilalquilo que contiene al menos un grupo OH; y

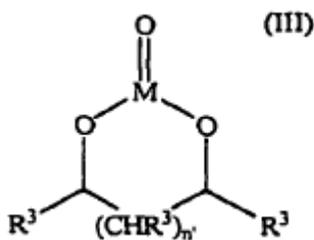
10 m es un número entero de desde 1 hasta 8; y

n es un número entero de desde 1 hasta 8.

2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula I, es un compuesto de fórmula II



un compuesto de fórmula III



15

un isómero del compuesto de fórmula II o III, o una mezcla de dos cualquiera o más de los mismos;

en las que:

M es Ti o Zr;

20 R³ en cada aparición es independientemente H, F, Cl, Br, I, CN, OR⁴, NR⁵R⁶, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilalquilo sustituido o no sustituido, heterociclilo no sustituido, o heterociclilalquilo sustituido o no sustituido;

R⁴ es H, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilalquilo sustituido o no sustituido, heterociclilo no sustituido, o heterociclilalquilo sustituido o no sustituido;

25 R⁵ y R⁶ son independientemente H, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterociclilalquilo sustituido o no sustituido, o R⁵ y R⁶ forman un anillo heterocíclico que contiene el N al que están unidos; y

n' es 1, 2, 3 ó 4.

3. Compuesto según la reivindicación 2, en el que M es Ti.
4. Compuesto según la reivindicación 2, en el que R³ en cada aparición es independientemente H, OR⁴, o un grupo alquilo sustituido o no sustituido.
5. Compuesto según la reivindicación 2, en el que el compuesto es bis(etilenglicol)oxotitanio (IV), bis(glicerol)oxotitanio (IV), bis(eritritol)oxotitanio (IV) o bis(sorbitol)oxotitanio (IV).
6. Composición que comprende el compuesto según la reivindicación 1 y una resina polimérica.
7. Método que comprende:
- proporcionar un combustible contaminado;
- preparar una mezcla del combustible, un compuesto de fórmula I, un ácido orgánico; y un oxidante; y
- 10 recuperar un combustible descontaminado;
- en el que la fórmula I es
- $$M_mO_m(OR^2)_n \text{ (I);}$$
- M es Ti, Zr o Hf;
- 15 R² en cada aparición es individualmente un grupo alquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo cicloalquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo cicloalquilalquilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, un grupo heterociclilo sustituido que contiene al menos un grupo OH, o un heterociclilalquilo que contiene al menos un grupo OH; y
- m es un número entero de desde 1 hasta 8; y
- n es un número entero de desde 1 hasta 8.
- 20 8. Método según la reivindicación 7, en el que el compuesto de fórmula I se selecciona del grupo que consiste en bis(etilenglicol)oxotitanio (IV), bis(glicerol)oxotitanio (IV), bis(eritritol)oxotitanio (IV) o bis(sorbitol)oxotitanio (IV).
9. Método según la reivindicación 7, en el que el combustible contaminado comprende un combustible y uno o más contaminantes seleccionados de un contaminante de azufre, un contaminante de nitrógeno o una mezcla de los mismos.
- 25 10. Método según la reivindicación 7, en el que el ácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en HCO₂H, CH_{3-x}Cl_xCO₂H, CF₃CO₂H, y mezclas de dos cualquiera o más de los mismos, en el que x es un número entero de desde 0-3.
- 30 11. Método según la reivindicación 7, en el que el oxidante se selecciona del grupo que consiste en un óxido de nitrógeno orgánico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, ozono, un peróxido orgánico, oxígeno, aire, un perácido, un hipoclorito, y mezclas de dos cualquiera o más de los mismos.
12. Método según la reivindicación 7, en el que el combustible contaminado con azufre está presente desde el 30% en peso ± hasta el 10% hasta el 70% en peso ± hasta el 10%, el ácido orgánico está presente desde el 20% en peso ± hasta el 10% hasta el 60% en peso ± hasta el 10%, el oxidante está presente desde el 5% en peso ± hasta el 10% hasta el 20% en peso ± hasta el 10%, y el compuesto de fórmula I está presente en una razón de 0,5 ppm o mayor con respecto al combustible.
- 35 13. Método según la reivindicación 7, en el que la mezcla se calienta hasta una temperatura de desde 30 hasta 130°C ± hasta el 10%.
14. Método según la reivindicación 7, en el que la mezcla se calienta durante 5 segundos hasta 60 minutos ± hasta el 10%.
- 40 15. Método según la reivindicación 7, en el que el combustible contaminado es un petróleo crudo, un combustible diésel o una gasolina craqueada térmicamente.

FIG. 2



FIG. 3

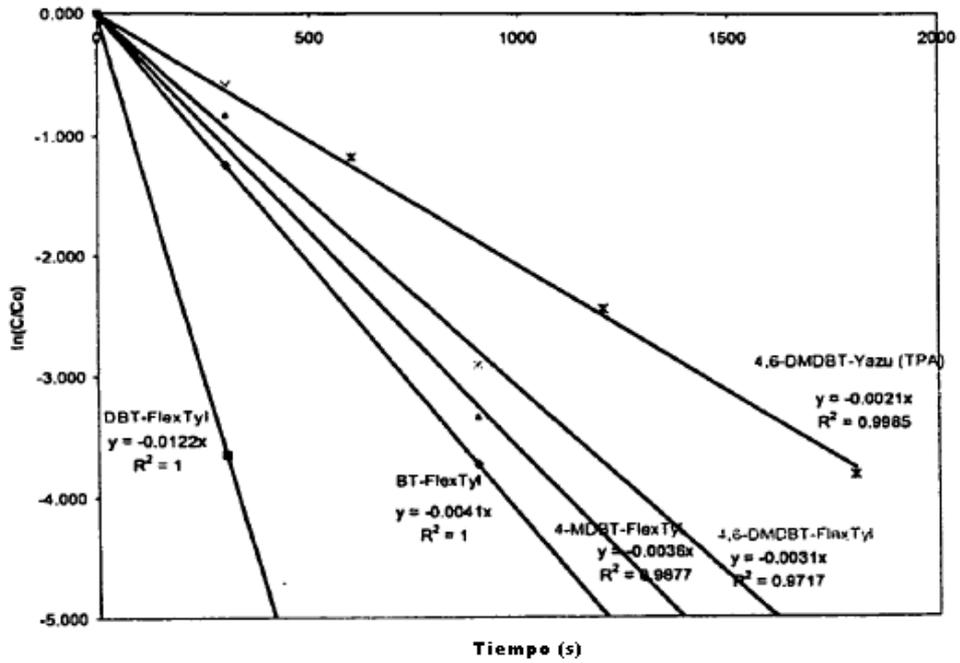


FIG. 4

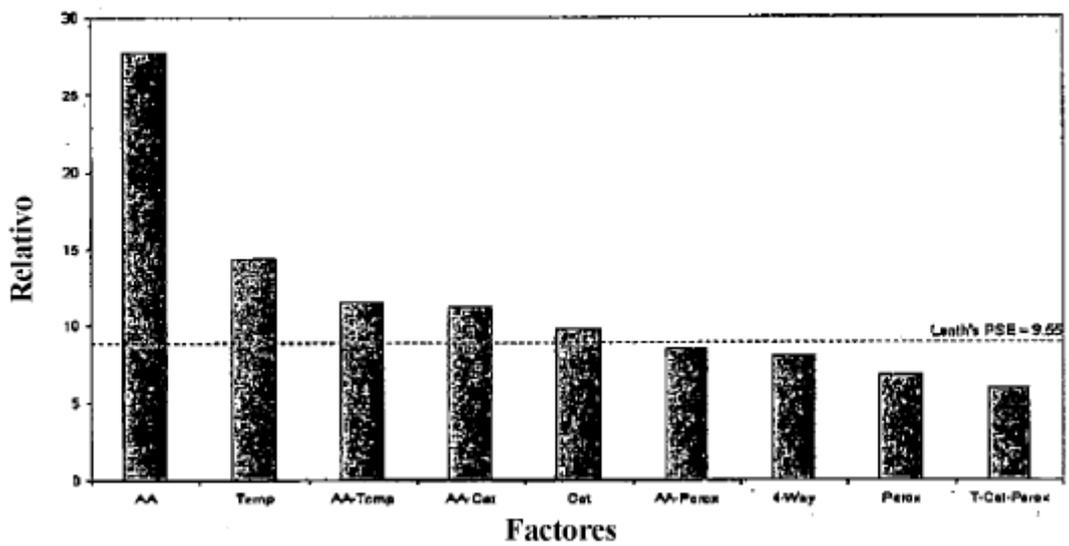


FIG. 5

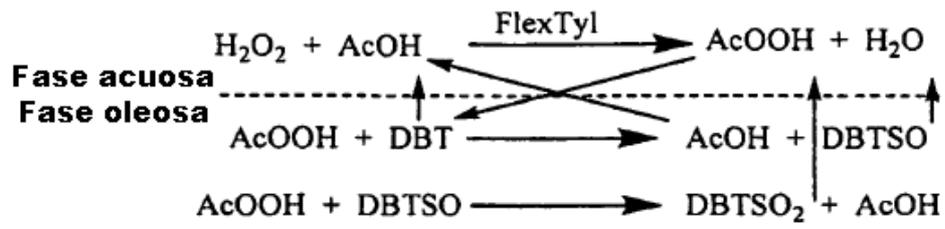


FIG. 6

