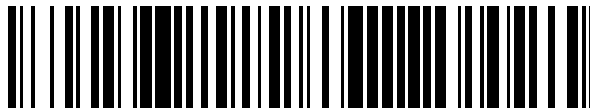


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 337**

51 Int. Cl.:

**C07D 317/30** (2006.01)

**C07D 493/08** (2006.01)

**C07D 493/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2006** **E 06838270 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013** **EP 1954140**

54 Título: **Cetales de glicerol levulinato y su uso**

30 Prioridad:

**22.11.2005 US 738988 P**

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

**31.07.2013**

73 Titular/es:

**SEGETIS, INC. (100.0%)  
680 MENDELSSHON AVENUE N.  
GOLDEN VALLEY, MN 55427, US**

72 Inventor/es:

**SELIFONOV, SERGEY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 416 337 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**

Cetales de glicerol levulinato y su uso

**REFERENCIA A SOLICITUDES RELACIONADAS**

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos n.º 60/738.988 titulada "Cetales de glicerol levulinato y su uso" presentada el 22 de noviembre de 2005.

**CAMPO TÉCNICO**

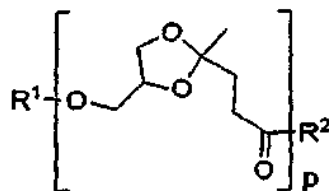
La presente descripción se refiere a la preparación de compuestos cetal a partir de glicerol y ácido levulínico y ésteres.

**ANTECEDENTES**

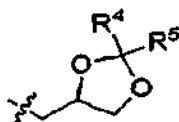
10 Muchos productos químicos conocidos tales como tensioactivos, plastificantes, disolventes y polímeros se preparan en la actualidad a partir de compuestos que son materias primas derivadas del petróleo o derivadas del gas natural, costosas y no renovables. Los elevados costes de las materias primas y la incertidumbre de suministros futuros requiere el descubrimiento y desarrollo de tensioactivos, plastificantes, disolventes y polímeros que puedan prepararse a partir de materias primas derivadas de la biomasa, renovables y asequibles y por procedimientos químicos sencillos. El glicerol es un compuesto renovable asequible que está fácilmente disponible como subproducto de la producción de biodiesel o a través de la fermentación de carbohidratos. El ácido levulínico (4-oxopentanoico) es otra materia prima abundante que se prepara a escala industrial por degradación ácida de hexosas y polisacáridos que contienen hexosa tales como celulosa, almidón, sacarosa y similares. Los productos químicos producidos a partir de esos dos materiales podrían cubrir la necesidad de productos de consumo e industriales renovables y asequibles.

**SUMARIO**

En el presente documento se proporcionan compuestos cetal preparados a partir de glicerol y ácido levulínico o derivados de los mismos. En determinadas realizaciones, tales compuestos cetal pueden tener la fórmula:

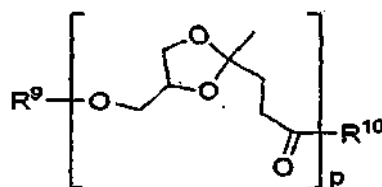


25 en la que R¹ es hidrógeno o un átomo de carbono de un fragmento levulinato; R² es hidroxilo, un átomo de oxígeno de glicerol, o un átomo de oxígeno de un fragmento de glicerol esterificado; y p es un número entero. Compuestos de esta formulación se pueden preparar mediante la reacción de glicerol, o un derivado de glicerol que tiene la fórmula:



30 en la que R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno; alquilo lineal, ramificado o cíclico; alqueno lineal, ramificado o cíclico; arilo y arilalquilo; y un ácido levulínico, éster levulínico, angelica lactona o un dialquil cetal de éster levulínico. La reacción se puede efectuar en presencia de un catalizador ácido y bajo condiciones suficientes para proporcionar la eliminación del agua de la mezcla de reacción.

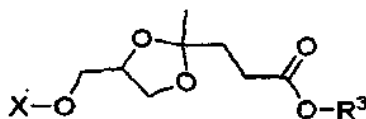
En otra realización, un compuesto cetal puede tener la fórmula:



35

en la que  $R^9$  es hidrógeno o un resto carboxilo;  $R^{10}$  es  $OR^{11}$ , o  $N(R^{12})_2$ ;  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son, de forma independiente, hidrógeno o un alquilo lineal, ramificado o cíclico; y  $p$  es un número entero. Este compuesto se puede combinar con un alcohol monohidroxilado o éster carboxílico, y se puede efectuar una reacción en presencia de un catalizador base.

5 Un ejemplo de un producto resultante de dicha reacción puede incluir:

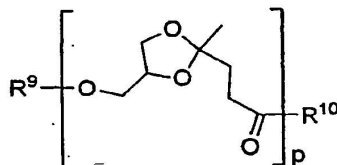


en la que  $R^3$  es hidrógeno; metilo; alquilo lineal, ramificado o cíclico; alqueno lineal, ramificado o cíclico; arilo, aralquilo y alquiloalquilo; y  $X$  se selecciona de hidrógeno o

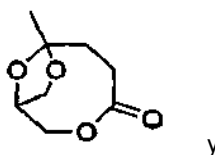


10 en la que  $R^6$  se selecciona de hidrógeno; alquilo lineal, ramificado o cíclico; alqueno lineal, ramificado o cíclico; arilo; aralquilo; y alquiloalquilo. En algunas realizaciones, se prefiere que  $R^3$  se seleccione de un alquilo lineal  $C_3$ - $C_{30}$ , ramificado o cíclico; alqueno lineal, ramificado o cíclico; aralquilo; y alquiloalquilo. En otra realización, cuando  $R^3$  es hidrógeno, el producto de reacción puede estar presente como una sal. Sales adecuadas pueden incluir sales alcalinas, alcalino-térreas, de amonio y de amina.

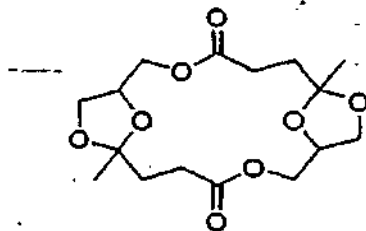
15 En otra realización, el compuesto que tiene la fórmula:



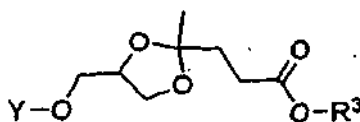
en la que  $R^9$  es hidrógeno o un resto carboxilo;  $R^{10}$  es  $OR^{11}$ , o  $N(R^{12})_2$ ;  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son, de forma independiente, hidrógeno o un alquilo lineal, ramificado o cíclico; y  $p$  es un número entero, puede sufrir una reacción en presencia de un catalizador de trans-esterificación. Ejemplos de compuestos que se originan de dicha reacción pueden incluir:



20



En otra realización, se pueden preparar compuestos que tienen la fórmula:



en la que  $R^3$  es hidrógeno; metilo; alquilo lineal, ramificado o cíclico; alqueno lineal, ramificado o cíclico; arilo,

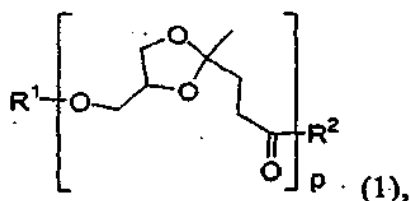


Los detalles de una o más realizaciones de la invención se exponen en la siguiente descripción. A partir de la descripción y de las reivindicaciones serán evidentes otras características, objetivos y ventajas de la invención.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA

5 La presente descripción proporciona una serie de compuestos derivados de glicerol que se basan en la formación de un cetal con el grupo cetona del ácido levulínico. Los compuestos cetal de glicerol-levulinato se pueden producir haciendo reaccionar aproximadamente un equivalente molar de glicerol con aproximadamente un equivalente molar de ácido levulínico en presencia de un catalizador ácido, y en condiciones que permitan la eliminación de agua, de forma típica, por destilación. La reacción se lleva a cabo preferiblemente usando de 0,7 a 1,3 equivalentes molares de ácido levulínico, aunque la reacción se puede llevar a cabo con cantidades menores y mayores de ácido levulínico. Sin embargo, cuando la cantidad de ácido levulínico es demasiado baja, gran parte del glicerol queda sin reaccionar. De forma alternativa, si la cantidad de ácido levulínico es demasiado elevada, se forman entonces en grandes cantidades ésteres di- y tri-levulinato de glicerol, reduciendo de este modo el rendimiento de los aductos cetal de glicerol y levulinato deseados.

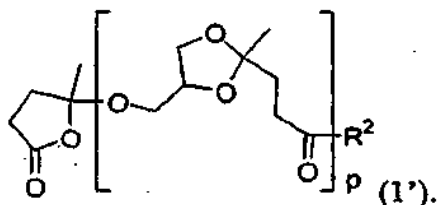
15 Durante el curso de la reacción entre un equivalente de glicerol y un equivalente de levulinato, se forman dos equivalentes de agua. El agua se puede eliminar de forma conveniente por destilación, o por destilación azeotrópica en presencia de un disolvente inerte adecuado tal como hexano, heptano, tolueno, benceno y similares. Cuando se han eliminado aproximadamente dos equivalentes de agua de la mezcla de reacción, la mezcla de reacción contiene fundamentalmente un aducto cetal de glicerol y levulinato polimérico que comprende una unidad de repetición que tiene la fórmula (1):



20 en la que  $R^1$  es hidrógeno o un átomo carboxílico de un fragmento de levulinato, y en la que  $R^2$  es hidroxilo, un átomo de oxígeno de un glicerol, o un átomo de oxígeno de un fragmento de glicerol esterificado, y en la que  $p$  es un número entero.

25 El producto es un polímero que, en ausencia de otros compuestos e impurezas, está terminado de forma típica en sus extremos por un grupo levulinilo y por un fragmento éster de glicerol.

30 El valor de  $p$  depende de muchos factores y puede variar de forma significativa, dependiendo de la cantidad de agua que se ha eliminado, de la proporción de reaccionante, del catalizador ácido y de la intensidad de las condiciones de calentamiento usadas para eliminar agua. La pureza del glicerol y levulinato son también factores a considerar. Grados industriales relativamente impuros de glicerol y levulinato dan aductos en los que  $p$  varía en un intervalo, de forma típica, de 1 a 10. Sin embargo, incluso con glicerol y levulinato puros es difícil obtener polímeros con valores de  $p$  significativamente mayores de 30. Se ha encontrado que la reacción de policondensación directa entre glicerol y levulinato se queda alternada debido a la formación de polímeros de fórmula (1'), en la que  $R^1$  está representado por un derivado de gamma-valerolactona, como se muestra aquí:



35 Si se calienta durante un tiempo suficientemente largo, el compuesto (1') se reorganizará lentamente hasta un polímero terminado en levulinilo, permitiendo de este modo el posterior crecimiento del polímero. Sin embargo, en la práctica industrial, no resulta práctico o necesario depender de tales tiempos de reacción prolongados, y se prefiere que la reacción de policondensación se detenga cuando se haya recogido aproximadamente el 70 al 95 % de la cantidad teórica de agua. Los polímeros resultantes comprenden fragmentos de glicerol que están esterificados en más de un grupo hidroxilo, y tales fragmentos se reconocen en el presente documento como puntos de ramificación de polímero o puntos de inversión de unidad de repetición, en los que la unidad de repetición es de la fórmula (1).

Dependiendo de la intensidad de las condiciones de reacción, es posible cierto grado de formación de uniones éter,

dando lugar a fragmentos de diglicerilo, o cierta eliminación de grupos hidroxilo de glicerol, formando acroleína. También es posible que se produzca cierta formación de angelica lactona y ese producto se puede aislar y reutilizar. De forma típica, el aducto polimérico de glicerol y levulinato preparado a partir de glicerol y levulinato de calidad industrial es un líquido muy viscoso, semitransparente o transparente con una apariencia melosa de color amarillento pálido-pardusco a casi incoloro debido a las trazas de subproductos no identificados. Sin embargo, incluso en presencia de estos subproductos, se encuentra aquí que el aducto polimérico final que comprende la unidad de repetición de fórmula (1) es útil en la preparación de compuestos y diversos intermedios.

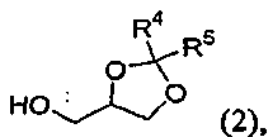
5

10

15

De forma similar al ácido levulínico libre, ésteres levulínicos de alcoholes monohidroxilados, beta- y gamma-angelica lactonas, y ésteres 4,4-dialcoxipentanoato (que son ésteres de cetales de ácido levulínico con alcoholes monohidroxilados) también son adecuados para llevar a la práctica la síntesis de los compuestos cetales de glicerol levulinato que comprenden la unidad de repetición de fórmula (1). Cualquiera de estos derivados de levulínico se puede usar en la síntesis de compuestos cetal de glicerol levulinato en una forma sustancialmente pura, o en una mezcla. Las mezclas pueden comprender cualquiera de los compuestos anteriores con una cantidad de ácido levulínico libre. Cuando se usan mezclas de derivados levulínicos para preparar compuestos cetal de glicerol levulinato, se prefiere que, por equivalente molar de glicerol, se use un equivalente molar de estos compuestos.

De igual forma, en la síntesis de compuestos cetal de glicerol levulinato, parte o todo el glicerol puede ser reemplazado por un cetal o acetal de glicerol de fórmula (2):



20

en la que cada uno de  $R^4$  y  $R^5$  se selecciona independientemente de hidrógeno; alquilo lineal, ramificado o cíclico; alqueno lineal, ramificado o cíclico; arilo; o aralquilo. Preferiblemente,  $R^4$  y  $R^5$  no son ambos hidrógeno.

En lugar de glicerol, o en una mezcla con glicerol, también se pueden usar mono-, di- y triésteres de glicerol con ácidos alcanóicos sencillos  $C_1$ - $C_8$  lineales o ramificados. También es un material de partida adecuado éster monolevulinato de glicerol.

25

La síntesis del aducto cetal de glicerol levulinato polimérico de condensación que comprende la unidad de repetición de fórmula (1) de glicerol se lleva a cabo con glicerol y ácido levulínico, que son compuestos totalmente miscibles. Para la práctica industrial, no es necesario que el glicerol y el ácido levulínico sean anhídros y así, pueden contener cantidades variables de agua. Sin embargo, se prefiere estos materiales de partida no contengan cantidades excesivas de agua, y esto de como resultado un uso menos eficaz del equipo. De forma típica, se prefieren glicerol y ácido levulínico con contenidos de agua de aproximadamente 10 % o menores.

30

La síntesis del aducto cetal de glicerol y levulinato polimérico que comprende la unidad de repetición de fórmula (1) requiere de forma típica la presencia de un catalizador ácido adecuado. Ejemplos no limitantes de tales catalizadores incluyen ácidos minerales fuertes, tales como ácidos sulfúrico, clorhídrico, hidrofúrico, bromhídrico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido canfosulfónico, ácido metanosulfónico y similares. También son útiles diversas resinas que contienen grupos ácido sulfónico protonado puesto que estas pueden recuperarse fácilmente después de completarse la reacción. Ejemplos de ácidos incluyen ácidos de Lewis. Por ejemplo, trifluoruro de boro y diversos complejos de  $BF_3$ , ejemplificados por  $BF_3$  dietil eterato. También se pueden usar sílice, alúmina ácida, óxido de titanio, óxido de circonio, diversas arcillas ácidas y óxidos de aluminio y magnesio mixtos. También se pueden usar derivados de carbón activado que comprenden derivados de ácido mineral, ácido sulfónico o ácido de Lewis. Un experto medio en la técnica puede poner en práctica muchas variaciones de la parte de la composición de catalizador y las cantidades usadas en la preparación descrita en el presente documento. La cantidad y tipo de catalizador dependen de la composición química específica del epóxido y del glicerol o del derivado de glicerol de fórmula (3), usado en la reacción y se pueden determinar fácilmente por un experto en la técnica. Sin embargo, se prefiere, que se usen catalizadores de bajo coste que impartan efectos de corrosión mínimos o despreciables sobre el equipo usado en la síntesis, y que tienen baja volatilidad, toxicidad e impacto ambiental, o que se puedan neutralizar con compuestos inocuos. El ácido sulfúrico es uno de tales catalizadores preferidos. La reacción de glicerol y ácido levulínico se puede llevar a cabo sin un catalizador, pero, para los fines industriales, estas condiciones de reacción son, por lo general, demasiado lentas para ser prácticas. Con el fin de proporcionar cantidades industriales de compuestos que comprenden la unidad de repetición de la fórmula (1), se prefiere que la condensación sea acelerada mediante el uso de un catalizador y una temperatura elevada, suficiente para eliminar el agua de la mezcla de reacción sin un gasto innecesario de tiempo. La reacción de condensación puede también llevarse a cabo de forma opcional a presión reducida para facilitar la eliminación de agua, o minimizar la formación de subproductos decolorados.

35

40

45

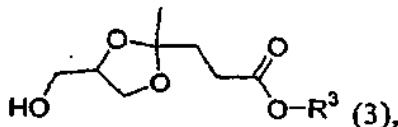
50

Se puede someter además un aducto de glicerol y levulinato que comprende fragmentos cetal de fórmula (1) a reacciones químicas para proporcionar derivados de glicerol y levulinato.

Trans-esterificación con alcoholes

Se pueden obtener productos cuando compuestos poliméricos que comprenden las unidades de repetición de fórmula (1) se tratan en condiciones de trans-esterificación con un alcohol monohidroxiado. De forma típica, tales reacciones se llevan a cabo con un alcohol en presencia de una base, tal como hidróxidos alcalinos o alcalino-térreos o alcóxidos. El catalizador se puede usar en una forma soluble o insoluble. Se conocen en la técnica muchos catalizadores base de trans-esterificación, y la presente descripción no queda limitada al uso de un catalizador particular.

Tales reacciones de trans-esterificación pueden dar lugar a la formación de una mezcla de estereoisómeros *cis* y *trans* de un compuesto hidroxiéster que tiene la fórmula (3):



en la que R<sup>3</sup> es un alquilo o alquenilo lineal, ramificado o cíclico, arilo, aralquilo o alquiloalquilo.

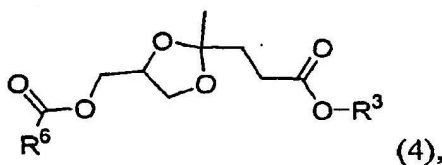
Un procedimiento típico para la preparación del hidroxiéster de fórmula (3) conlleva el uso de un exceso de alcohol que, después de neutralización del catalizador base, se elimina por destilación. La reacción de trans-esterificación con un alcohol también da lugar de forma típica a la formación de cantidades minoritarias de glicerol libre que se separa fácilmente como un líquido inmiscible en alcohol a partir de soluciones de alcohol del hidroxiéster (3), éster de ácido levulínico y el alcohol R<sup>3</sup>OH usado en la trans-esterificación. El último compuesto se puede separar fácilmente del hidroxiéster de fórmula (3) por destilación, de forma típica a presión reducida y, si se desea, reutilizarse en la síntesis del aducto polimérico cetal de glicerol-levulinato que comprende la unidad de repetición de fórmula (1).

Se ha encontrado que los isómeros *cis* y *trans* del compuesto de fórmula (3) se pueden separar fácilmente entre sí por destilación usando equipo normal de destilación conocido en la técnica, tal como columnas de destilación con número suficiente de platos, columnas de destilación de película descendente y similares. Preferiblemente, la destilación para separar los isómeros *cis* y *trans* del compuesto de fórmula (3) se lleva a cabo a presión reducida y en ausencia relativa de un catalizador de trans-esterificación. La última condición es beneficiosa puesto que minimiza la polimerización del compuesto de fórmula (3), así como la formación de un alcohol libre, R<sup>3</sup>OH, que puede dificultar el mantenimiento de suficiente vacío. Sin embargo, la destilación se puede llevar a cabo sin la eliminación total del catalizador de trans-esterificación, y se pueden recuperar todos los oligómeros no destilados y reutilizarse para la preparación del compuesto de fórmula (3) por la reacción catalizada con base descrita antes.

También se ha descubierto que la reacción de trans-esterificación alcalina de copolímeros cetal-éster de glicerol y levulinato que comprenden las unidades de repetición de fórmula (1) proporcionan mezclas de productos de reacción que comprenden, en su mayor parte, los isómeros *cis* y *trans* de los compuestos de fórmula (1), que son 1,2-cetales de glicerol y un éster levulinato con alcohol R<sup>3</sup>OH. En tales mezclas de productos solo se encuentran cantidades minoritarias despreciables de cetales de 1,3-glicerol de levulinato esterificado.

Trans-esterificación con ésteres carboxílicos

En una realización relacionada, la trans-esterificación en presencia de base se lleva a cabo en condiciones similares a las descritas antes para una trans-esterificación de alcohol, salvo porque en lugar de un alcohol, se usa un éster de un ácido carboxílico y un alcohol. En este caso, se forman estereoisómeros de ésteres carboxílicos de cetal de glicerol levulinato de fórmula (4):



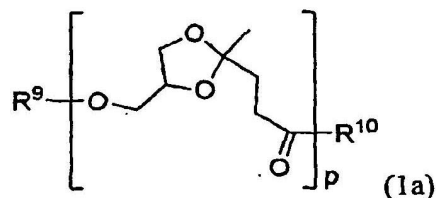
en la que R<sup>3</sup> es un alquilo o alquenilo lineal, ramificado o cíclico, arilo, aralquilo, o alquiloalquilo, y R<sup>6</sup> es hidrógeno, o es un alquilo o alquenilo lineal, ramificado o cíclico, arilo, aralquilo, alquiloalquilo u oxoalquilo.

La síntesis del compuesto (4) usando trans-esterificación con el éster carboxílico también está acompañada de forma típica por la formación de cantidades minoritarias de éster levulinato, glicerol, mono-, di- y triésteres de glicerol del ácido carboxílico R<sup>6</sup>COOH, y de cantidades variables del compuesto de fórmula (3). La cantidad del compuesto de fórmula (3) depende en gran medida del valor de p especificado en la estructura de la unidad de repetición (1) descrita antes, aductos cetal polimérico que tienen menores valores de p para producir cantidades

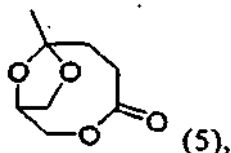
relativas mayores del compuesto de fórmula (3) en relación con el compuesto de fórmula (4). Los productos de reacción de trans-esterificación catalizada por bases con ésteres carboxílicos se separan de forma típica y se purifican por destilación.

Trans-esterificación con despolimerización de aductos poliméricos cetal de glicerol-levulinato

- 5 En otra realización, un polímero que comprende un aducto cetal de glicerol-levulinato que comprende una unidad de la fórmula (1a):

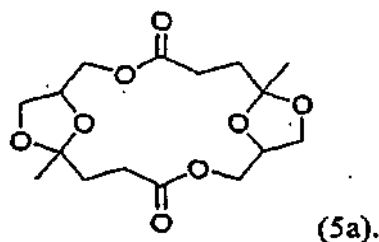


- 10 en la que  $R^9$  es hidrógeno o un resto carboxilo;  $R^{10}$  es  $OR^{11}$  o  $N(R^{12})_2$ ;  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son, de forma independiente, hidrógeno o un alquilo lineal, ramificado o cíclico; y  $p$  es un número entero. En algunas realizaciones,  $OR^{11}$  puede ser un fragmento de un alcohol monohidroxilado o polihidroxilado. El compuesto que comprende la unidad de la fórmula (1a) se somete a una reacción de trans-esterificación, dando lugar a una despolimerización que proporciona la formación de un aducto lactona bicíclica-cetal de glicerol y levulinato, denominado en el presente documento "Segetolida" ("lactona de un campo de cultivo"), que tiene la fórmula (5):



- 15 7-metil-3,8,10-trioxabicyclo[5,2,1]decan-4-ona.

Otra realización incluye la provisión de un dímero cíclico de Segetolide (5). Dicho dímero cíclico (denominado en el presente documento "bis-Segetolida") es un bis-cetal bis-lactona cíclica (diolida) que tiene la fórmula 5(a):

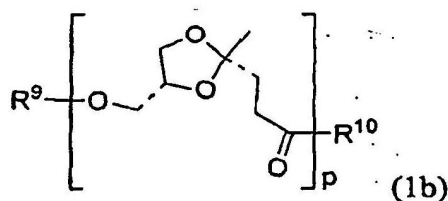


- 20 De forma típica, dicha reacción de trans-esterificación con despolimerización se lleva a cabo en condiciones de reacción sustancialmente anhidras, y en presencia de un catalizador ácido o base. De forma alternativa, se pueden usar uno o más de muchos otros catalizadores conocidos en la técnica para catalizar reacciones de esterificación o trans-esterificación, tales como los conocidos en la técnica de síntesis de diversos poliésteres. En la técnica de síntesis de poliésteres se pueden encontrar numerosos ejemplos de catalizadores para la síntesis de compuestos de fórmulas (5) y/o (5a) por despolimerización de polímeros que comprenden unidades de repetición de fórmula (1a). La descripción de tales catalizadores y procedimientos de su uso se puede encontrar en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 4.133.800, 4.205.157, 4.208.527, 5.028.667, 5.095.098, 5.210.108, 5.208.297, 5.202.413, 5.292.859, 5.342.969, 5.565.545 y 6.828.272.

- 30 En tales condiciones, los compuestos cetal lactona cíclica de fórmulas (5) y/o 5(a) están en equilibrio entre sí, el compuesto polimérico y diversos oligómeros que comprenden la unidad de la fórmula (1a). Bajo una temperatura suficiente, de forma típica en el intervalo de 160-300 °C y, preferiblemente, a presión reducida, se forma una fase vapor que comprende los compuestos cetal lactona de fórmulas (5) y (5a). Los compuestos de fórmulas (5) y (5a) se separan de forma típica de la mezcla de reacción por destilación a presión reducida y, si se desea, se separan entre sí por destilación. La posterior purificación de los compuestos de fórmulas (5) y (5a) se puede conseguir por destilaciones repetidas, o usando una columna de destilación de alta eficacia. Ajustando la temperatura y presión de la destilación, es posible obtener el compuesto de fórmula (5) sustancialmente exento de compuesto de fórmula (5a) sin dificultad, puesto que estos dos compuestos tienen una gran diferencia en las temperaturas de ebullición. Se sobreentiende que si en la preparación de los compuestos de fórmulas (5) y (5a) sustancialmente puros está presente un catalizador de trans-esterificación eficaz, tales compuestos pueden equilibrarse para formar una mezcla

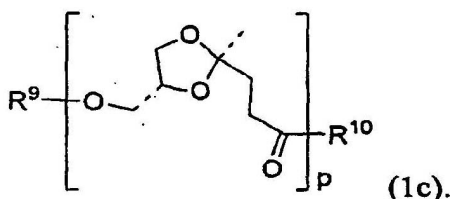


de estos dos compuestos, así como cantidades variables de polímeros que comprenden los isómeros *cis* de las unidades de fórmula (1b):



5 en la que  $R^9$  es hidrógeno o un resto carboxilo;  $R^{10}$  es  $OR^{11}$ , o  $N(R^{12})_2$ ;  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son, de forma independiente, hidrógeno o un alquilo lineal, ramificado o cíclico; y  $p$  es un número entero. En algunas realizaciones,  $OR^{11}$  puede ser un fragmento de un alcohol monohidroxilado o polihidroxilado.

10 Cuando se lleva a cabo la despolimerización en presencia de un catalizador usando un polímero que comprende una mezcla con cantidad aproximadamente igual de unidades *cis* y *trans* de fórmula (1), se puede convertir en el compuesto de fórmula (5) aproximadamente la mitad de la cantidad del aducto polimérico que comprende las unidades isoméricas *cis* y *trans* de fórmula (1). El resto de aducto polimérico sin destilar consiste fundamentalmente, o de forma exclusiva, en unidades de fórmula (1) que tienen la estereoquímica *trans* (1c):



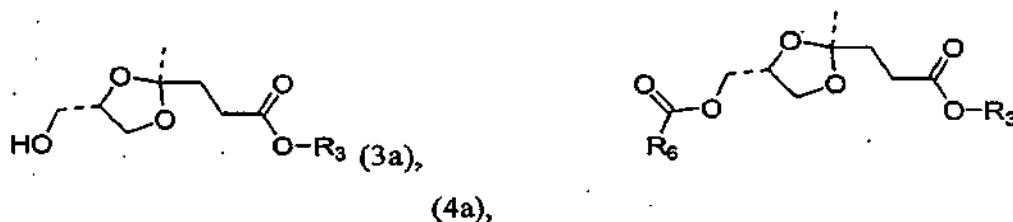
15 en la que  $R^9$  es hidrógeno o un resto carboxilo;  $R^{10}$  es  $OR^{11}$ , o  $N(R^{12})_2$ ;  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son, de forma independiente, hidrógeno o un alquilo lineal, ramificado o cíclico; y  $p$  es un número entero. En algunas realizaciones,  $OR^{11}$  puede ser un fragmento de un alcohol monohidroxilado o polihidroxilado.

Durante la despolimerización de polímeros que comprenden la unidad de la fórmula (1a) llevada a cabo en presencia de una cantidad eficaz de un catalizador ácido que permite que el cetal *trans* se vuelva a equilibrar con una mezcla de cetales *cis* y *trans*, los compuestos de fórmulas (5) y (5 a) se forman únicamente a partir de los isómeros *cis* de unidades de fórmula (1 b).

20 En general, la cantidad de los productos del compuesto de fórmulas (5) y (5a) que se puede producir está limitada por la abundancia de los fragmentos *cis* de la fórmula (1b) en el polímero usado para la despolimerización.

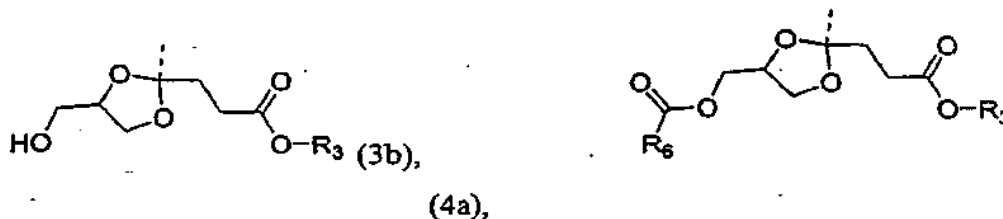
25 Cuando la despolimerización del polímero que comprende unidades de fórmula (1) se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, tanto los isómeros *cis* como *trans* de las unidades están en equilibrio y, así, ambas unidades *cis* y *trans* se pueden convertir en el compuesto de fórmula (5) y/o 5(a). Sin embargo, se prefiere que cuando se use un catalizador ácido para llevar a cabo la reacción de despolimerización, no se permita que las temperaturas de la reacción superen los 120 - 130 °C con el fin de evitar la descomposición excesiva del glicerol a acroleína, y la formación de éteres de glicerilo.

30 Después de que los compuestos de fórmula (5) y/o (5a) se han eliminado sustancialmente por destilación, el producto de despolimerización resultante es un polímero útil que, de forma típica, comprende fundamentalmente, o exclusivamente, los fragmentos *trans* de fórmula (1c). Estos se pueden convertir adicionalmente, por ejemplo, usando trans-esterificación con un exceso de alcohol o un éter en presencia de base. En tales condiciones, se preparan de este modo los compuestos de fórmula (3) y (4) que comprenden fundamentalmente, o exclusivamente, los fragmentos *trans* de los compuestos fórmula (3a) y (4a), respectivamente:



35 De igual forma, los compuestos cetal lactona bicíclica de fórmula (5) y/o 5(a) se convierten fácilmente por una trans-esterificación catalizada por base con un alcohol o un éster en los isómeros *cis* correspondientes del hidroxiéster

(3b) y diéster (4b):



Los derivados cetal de glicerol de ésteres levulínicos de fórmula (3), (4), (5), y 5(a), así como los estereoisómeros *cis* y *trans* (3a), (3b), (4a) y (4b), separados individualmente, son excelentes disolventes para una diversidad de compuestos hidrófobos (por ejemplo, grasas, aceites, grasas lubricantes, ceras, barnices) y muchos compuestos hidrófilos. Los compuestos de fórmula (3), en la que  $R^3$  es un alquilo inferior  $C_1-C_5$ , son miscibles con agua en un amplio intervalo de concentraciones. Por tanto, estos compuestos son útiles como parte de diversas formulaciones en aplicaciones tales como desengrasado, diluyentes de pinturas, decapantes o como parte de adhesivos formulados. Debido a su evaporación relativamente lenta en condiciones ambientales habituales (que se pueden controlar seleccionando la longitud apropiada de los grupos  $R^6$  y  $R^3$ ), y debido a un poco olor agradable o insignificante, estos compuestos también son útiles como disolventes de coalescencia en diversas pinturas y revestimientos de látex en los que estos se aplican a la formulación además de, o en lugar de, disolventes derivados del petróleo típicos tales como monoisobutirato o diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, cetonas e hidrocarburos aromáticos.

Se ha encontrado que los compuestos (3) y (4), así como cualquiera de los estereoisómeros individuales o mezclados de los mismos son útiles como plastificantes con diversos polímeros, tales como poli(cloruro de vinilo), poli(3-hidroxiacanoatos), poli(3-hidroxiacrilato), poli(lactato) y polisacáridos.

Los polímeros de poli(cloruro de vinilo), PVC, son homopolímeros o copolímeros de cloruro de vinilo. Se conocen en la técnica y se producen industrialmente muchos compuestos de PVC de diversos grados de polimerización, reticulación y composición del copolímero.

Los poli(3-hidroxiacanoatos), PHA, son homopolímeros o copolímeros de poliéster o copolímeros de ácidos 3-hidroxiacanoicos. Preferiblemente, el PHA está compuesto de fragmentos 3-hidroxiacanoicos lineales que tienen de 3 a 18 átomos de carbono. El poli(3-hidroxiacrilato), PHB, es un homopolímero que se produce biológicamente, por ejemplo, por diversos microorganismos. Un polímero de PHB puro es un polímero frágil que tiene un estrecho intervalo de temperaturas de procesamiento, y se descompone fácilmente a temperaturas que son solo 20-30 °C superiores a su temperatura de fusión.

El poli(lactato) o poli(lactida), PLA, es un homopolímero de poliéster conocido que comprende unidades de repetición de ácido láctico de diversa estereoquímica.

Los polisacáridos son homopolímeros y copolímeros, lineales o ramificados, que comprenden fragmentos de hexosa o pentosa conectados a través de uniones glicosilo. Los polisacáridos pueden contener opcionalmente diversos grupos adicionales tales como grupos acilamino, grupos éster sulfato, grupos éster carboxílico, grupos alquil e hidroxialquil éter y similares. Tales grupos adicionales pueden estar presentes en polisacáridos derivados de origen natural o pueden producirse de forma artificial (es decir, por acilación de celulosa). Ejemplos de polisacáridos incluyen derivados acilados de celulosa y almidón, así como quitina y pectina, naturales o aciladas.

Los plastificantes son compuestos químicos añadidos a una composición base que comprende uno o más de los polímeros anteriores con el objeto de disminuir la temperatura de transición vítrea de la composición polimérica, haciendo de este modo la composición más flexible y sensible al procesamiento, por ejemplo, por extrusión en estado fundido o moldeo. Los plastificantes se usan de forma típica en diversas concentraciones eficaces y, dependiendo del polímero usado y de las propiedades deseadas de las formulaciones de polímeros combinados, los plastificantes se pueden usar en concentraciones de 1 a 80 % en peso del polímero no plastificado. Se entiende que, dependiendo del polímero y del plastificante usado, los plastificantes también pueden impartir otros cambios en las propiedades físicas y mecánicas del polímero combinado, así como cambios en propiedades de barrera del polímero combinado con respecto a su permeabilidad a diversos gases, al agua, al vapor de agua o a compuestos orgánicos. Se sobreentiende que se pueden usar uno o más plastificantes diferentes en diversas mezclas con compuestos adicionales para la preparación de una composición de polímero extrudible o moldeable. Tales compuestos adicionales pueden incluir diversos compuestos orgánicos y cargas orgánicas, polvo de madera, fibras reforzantes, colorantes, pigmentos, estabilizadores, lubricantes, aditivos antimicrobianos y similares.

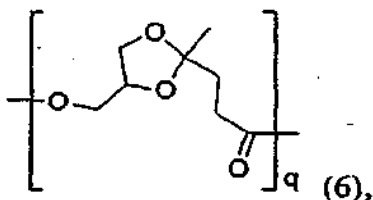
De forma típica, los plastificantes se mezclan con un polímero mezclando a temperaturas que son superiores o inferiores a la temperatura de fusión del polímero. Los plastificantes se pueden introducir también con ayuda de un disolvente volátil opcional. Se conocen en la técnica muchas variaciones de técnicas para introducir plastificantes en composiciones de polímero.

Para uso como plastificantes, los compuestos de fórmula (3) y (4) se seleccionan preferiblemente de compuestos en los que  $R^3$  y  $R^6$  son alquilos  $C_1$ - $C_{23}$  lineales o ramificados y, preferiblemente,  $C_1$ - $C_{12}$ . Elecciones específicas de  $R^3$  y  $R^6$  dependen del polímero seleccionado para la plastificación y de las propiedades y aplicación deseadas.

5 Los aductos cetal de glicerol levulínico de fórmula (3), (4), y (5a) son útiles como compuestos plastificantes para PVC, poli(3-hidroxiacanoatos), poli(lactato) y diversos polímeros de polisacáridos. Los compuestos de fórmula (3), (4) y (5a) son compatibles con estos polímeros en un amplio intervalo de concentraciones. Los compuestos de fórmula (4) y (5a) se prefieren para plastificar PVC, puesto que los plastificantes con un contenido sustancial de grupo hidroxilo libre no son deseados por lo general en resinas de PVC combinadas debido a problemas de estabilidad de la resina de PVC. Seleccionando diversos restos  $R^3$  y  $R^6$  en los reaccionantes usados en la síntesis de estos aductos, también es posible ajustar con precisión las propiedades del plastificante, no solo con respecto a las mejores propiedades de plastificación y mejor compatibilidad, sino también con respecto a las propiedades de barrera del polímero resultante, por ejemplo, su permeabilidad a gases, disolventes, pérdida de agua y retención de olor y tinción. Dependiendo de las propiedades deseadas, los compuestos de fórmula (3), (4) y (5a) se pueden usar en diversas concentraciones, de forma típica, de 5 a 80 % en peso de la composición de polímero plastificado. Sin embargo, en la práctica es suficiente proporcionar de 5 a 25 % en peso de plastificante para conseguir una reducción significativa en la temperatura de transición vítrea y así obtener composiciones poliméricas útiles. Los compuestos plastificantes (3), (4) y (5a) se pueden usar como compuestos individuales o como mezclas, incluyendo mezclas que comprenden otros plastificantes conocidos en la técnica tales como ésteres dicarboxílicos aromáticos y alifáticos, triglicéridos epoxidados y similares.

#### 20 Síntesis de compuestos cetal de glicerol levulinato poliméricos a partir de monómeros de fórmulas 3-5

El compuesto de fórmula (5) y los compuesto de fórmulas (3) y (4), incluidos los compuestos con estereoquímica *cis* o *trans* definida, tales como (3a), (3b), (4a), (4b), se pueden polimerizar adicionalmente para proporcionar una diversidad de composiciones de copolímero de glicerol y levulinato que tienen al menos una unidad de fórmula (6):



25 en la que  $q$  es un número entero.

Los compuestos cetal-lactona cíclicos de fórmula (5) y (5a) son particularmente adecuados para su uso en polimerización en condiciones de polimerización viva con apertura de anillo. Tales condiciones son bien conocidas en la técnica y se conoce que proporcionan polímeros procesables en estado fundido de alto peso molecular, adecuados para una diversidad de usos en la fabricación de diversos plásticos y fibras. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 5.028.667, 5.292.859, 5.095.098 y 5.210.108 contienen descripciones de catalizadores y procedimientos de uso adecuados para llevar a cabo la polimerización viva de diversas lactonas y mezclas de las mismas. De igual modo, J. Macromolecules (2001, 34, 8641-8648) contiene una descripción de condiciones y catalizadores para la polimerización de dioxanonas. Se ha encontrado que estas condiciones y catalizadores son útiles en la polimerización o copolimerización de compuestos de fórmula 5 y/o 5(a) para formar copolímeros cetal-éster perfectamente alternados de glicerol y levulinato que comprenden la unidad *cis* de fórmula (1b). Tales polímeros son polímeros transparentes termoplásticos claros que se pueden obtener en una forma prácticamente incolora y que se pueden procesar en estado fundido, extrudir, moldear por colada y laminar hasta una diversidad de formas.

La síntesis de polímeros que comprenden la unidad de la fórmula (6) no queda limitada a la polimerización viva. Los hidroxieésteres (3) y diésteres (4) también se pueden convertir en polímeros útiles que comprenden al menos una unidad de fórmula (6) por medio de una reacción de policondensación en presencia de un catalizador adecuado. La técnica de síntesis de diversos poliésteres por policondensación es antigua y se conocen muchos ejemplos de catalizadores adecuados. Se ha encontrado que muchos catalizadores conocidos para la síntesis de poliésteres se pueden usar para preparar polímeros que comprenden al menos una unidad de fórmula (6). Ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados incluyen alcóxidos de metales alcalinos y de transición, óxido de germanio, alcóxidos de metales alcalinos, sodio y ácidos. Otros ejemplos incluyen diversos alcóxidos de titanio y octanoato de estaño (II). En las patentes de Estados Unidos números 4.133.800, 4.205.157, 4.208.527, 5.028.667, 5.095.098, 5.210.108, 5.208.297, 5.202.413, 5.292.859, 5.342.969, 5.565.545, 6.828.272, y referencias citadas en las mismas se pueden encontrar otras descripciones de catalizadores y procedimientos de su uso.

50 Los compuestos de fórmulas (3) y (4), incluyendo los compuestos con estereoquímica *cis* o *trans* definida, tales como (3a), (3b), (4a), y (4b), se polimerizan de forma típica en presencia de una cantidad eficaz de un catalizador de policondensación y bajo condiciones que permiten la eliminación de un alcohol ( $R^3OH$ ) o un éster ( $R^6COOR^3$ )

por destilación. Para la polimerización de estos compuestos, se prefiere (aunque no es necesario) que el alcohol  $R^3OH$  sea un alcohol primario o secundario, y también se prefiere que el éster de fórmula  $R^6COOR^3$  y/o el alcohol  $R^3OH$  que se forma durante la policondensación tengan temperaturas de ebullición suficientemente por debajo de la temperatura de ebullición de los monómeros de fórmula (3), (4) y/o (5) de modo que se puedan eliminar con facilidad del cuerpo del polímero que se forma.

Las reacciones de policondensación se pueden llevar a cabo en presencia de un disolvente inerte, o en una forma pura. Ejemplos no limitantes preferidos de disolventes son hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y éteres.

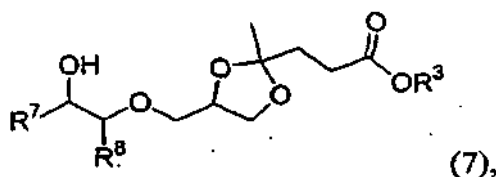
Las propiedades de los polímeros resultantes difieren, dependiendo del grado de polimerización y de la estereoquímica de los monómeros usados en su síntesis.

- 10 Los polímeros éster-cetal de glicerol y levulinato que comprenden la unidad de la fórmula (6) son útiles como plastificantes poliméricos con diversos polímeros. Por ejemplo, estos polímeros se usan para plastificar PVC, poliésteres tales como PHA, PHB y PLA, y polisacáridos tales como celulosa acilada. Para plastificar estos polímeros, los polímeros de éster-cetal de glicerol se mezclan con polímeros no plastificados, de forma típica, a temperaturas elevadas, suficientes para fundir o reblandecer el ingrediente con la temperatura de fusión más alta, y preferiblemente, bajo una atmósfera inerte (para minimizar cualquier descomposición del polímero plastificado). La plastificación con estos compuestos también se puede llevar a cabo con la ayuda de un disolvente que, de forma típica, se pueda eliminar después de que se ha obtenido una mezcla homogénea. Las composiciones plastificadas pueden contener otros aditivos tales como estabilizadores, cargas inorgánicas y orgánicas, fibras reforzantes, pigmentos, colorantes y similares. Las composiciones plastificadas que comprenden los polímeros que tienen unidades de repetición éster-cetal de fórmula (6) se pueden colar o moldear o extrudir en películas, fibras, tubos flexibles, tuberías, y otros objetos de diversas formas que se usan típicamente para producir diversos productos de consumo e industriales a partir de otras composiciones plastificadas conocidas de PVC, PHA, PHB, PLA y polisacáridos.

Reacción de compuestos cetal de glicerol levulinato con epóxidos de alfa-olefinas normales

- 25 En otra realización, los compuestos de fórmula (3) se hacen reaccionar con epóxidos. Preferiblemente, los compuestos de fórmula (3) son ésteres y no ácidos libres o sales. Los epóxidos son epóxidos de alfa-olefinas normales (AON) o ésteres de ácidos grasos insaturados epoxidados.

El primer grupo de productos de reacción se puede formar por la reacción de compuestos de fórmula (3) y epóxidos de AON. Los productos resultantes tienen una fórmula (7):



- 30 en la que  $R^3$  es un alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico, arilo, aralquilo, o alquiloxialquilo, y uno de  $R^7$  o  $R^8$  es hidrógeno y el otro es un alquilo lineal  $C_6-C_{30}$ . Preferiblemente, un alquilo lineal  $C_6-C_{14}$ .

Los compuestos de fórmula (7) se preparan a partir de los 1,2-epóxidos de AON que tienen la fórmula (8):



- 35 en la que  $R^9$  es un alquilo lineal  $C_6-C_{30}$ , y preferiblemente, un alquilo lineal  $C_6-C_{14}$ .

Los compuestos de fórmula (8) se hacen reaccionar con los compuestos de fórmula (3) en presencia de un catalizador ácido, y opcionalmente, un disolvente común inerte.

- 40 De forma típica, los catalizadores para la reacción de epóxidos con el compuesto de fórmula (3) incluyen diversos ácidos que se conocen en la técnica. Tales condiciones son, por lo general, aplicables a las reacciones del compuesto de fórmula (3) con ésteres de ácidos grasos insaturados epoxidados. Ejemplos no limitantes de tales catalizadores incluyen ácidos minerales fuertes, tales como ácido sulfúrico, clorhídrico, hidroflobórico, bromhídrico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido canfosulfónico, ácido metanosulfónico y similares. También son útiles diversas resinas que contienen grupos ácido sulfónico protonados puesto que estas pueden recuperarse fácilmente después de que se completa la reacción. Ejemplos de ácidos incluyen también ácidos de Lewis. Por ejemplo, también son útiles trifluoruro de boro y diversos complejos de  $BF_3$ , ejemplificados por  $BF_3$  dietil eterato. Ejemplos de ácidos de Lewis incluyen  $SnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$ , anhídros, sílice, alúmina ácida, óxido de titanio, óxido de

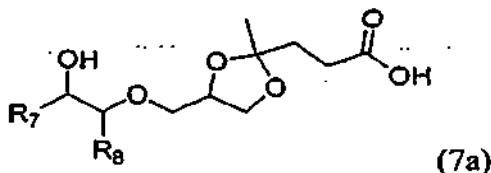
circonio, diversas arcillas ácidas, óxidos de aluminio y magnesio mixtos y similares. También se pueden usar derivados de carbón activado que comprenden ácido mineral o derivados de ácidos de Lewis.

La presente descripción no está limitada a un catalizador específico o a una cantidad de catalizador. Un experto medio en la técnica puede llevar a la práctica muchas variaciones en la parte de la composición de catalizador y en las cantidades usadas en la preparación descritas en el presente documento. Se pueden usar temperaturas elevadas para acelerar la reacción con menos catalizadores reactivos, sin embargo, la temperatura de la mezcla de reacción no es crítica para obtener buenos resultados en la preparación de una cantidad de producto de éter de glicerilo, puesto que incluso con menos catalizadores activos la reacción transcurre aun proporcionando los compuestos deseados. La cantidad y tipo de catalizador depende de la composición química específica del epóxido y del compuesto de fórmula (3) usado en la reacción, y se pueden determinar fácilmente por un experto en la técnica.

La reacción con epóxidos se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente común opcional que sea inerte en las condiciones de reacción y que, de forma típica, se elimina al finalizar la reacción por destilación. De forma típica, se desea el uso de una cantidad suficiente de un disolvente común o un reaccionante, tal como el compuesto de fórmula (3), para minimizar la reticulación de los epóxidos a través de la formación de uniones éter. Ejemplos no limitantes de disolventes comunes incluyen hidrocarburos saturados, éteres y poliéteres. De forma típica, después de completarse la reacción se elimina por destilación o a presión reducida todo el exceso de disolvente y de material de partida sin reaccionar. También se prefiere neutralizar o eliminar de cualquier otro modo el catalizador ácido antes de la destilación.

Debido a que los compuestos de fórmula (3) son disolventes muy buenos para epóxidos de AON, la reacción entre el epóxido y el derivado de glicerol de fórmula (3) también se puede llevar a cabo de forma conveniente en un exceso del último compuesto, de forma típica, en un exceso molar de 2 a 20. Cuando se usa un exceso insuficiente del compuesto (3), se forman aductos poliéter oligómeros del epóxido y el compuesto fórmula (3).

Los compuestos de fórmula (7) se pueden convertir adicionalmente por saponificación en las sales de metales alcalinos o alcalino-térreos del ácido carboxílico que tiene la fórmula (7a).



La saponificación se lleva a cabo de forma típica en agua o mezclas de alcohol-agua en presencia de una cantidad suficiente de hidróxido o carbonato de metal alcalino o alcalino-térreo y después eliminando todo el exceso del compuesto de fórmula (3) y/o disolvente común, por ejemplo, por destilación a presión reducida. Las sales del compuesto de fórmula (7a) se pueden almacenar y usar en una solución acuosa o, después de evaporar el agua y todos los disolventes comunes volátiles, en una forma sustancialmente anhidra pura.

#### Reacción de compuestos cetol de glicerol levulinato con epóxidos de ésteres de ácidos grasos insaturados

En la presente memoria se proporciona otro grupo de compuestos usando la reacción del compuesto de fórmula (3) con epóxidos de ésteres de ácidos grasos insaturados. Preferiblemente, los compuestos de fórmula (3) son ésteres y no ácidos libres o sales. Estos epóxidos se preparan de una forma sustancialmente similar a los procedimientos descritos antes para preparar compuestos de fórmula (7) a partir de los epóxidos de AON de fórmula (8).

Ácidos grasos insaturados significa ácidos monocarboxílicos lineales que tienen de 10 a 24 átomos de carbono y al menos un doble enlace. Los dobles enlaces pueden estar en cualquier posición, conjugados entre sí o no conjugados, pero no en disposiciones alénicas, y cualquiera de los dobles enlaces puede ser independientemente *cis* o *trans*. Preferiblemente, los ácidos grasos insaturados tienen uno a tres dobles enlaces. Los ácidos grasos pueden estar compuestos por una mezcla de diversos ácidos grasos insaturados y saturados, por ejemplo, como en los triglicéridos de diversos aceites vegetales, aceites de pescado y aceites de palma.

Ésteres de ácidos grasos insaturados significa ésteres medios de ácidos grasos insaturados de los ácidos grasos descritos antes con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados.

Los alcoholes monohidroxilados son alcoholes o alcoxialcoholes primarios o secundarios, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos de alcoholes son metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, butanol secundario, isobutanol, alcohol isoamílico, 2-etilhexanol. Alcoxialcoholes preferidos son alcoholes primarios o secundarios que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, en los que un grupo alcoxi lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 8 átomos de carbono está localizado en una posición próxima al grupo hidroxilo. Tales alcoxialcoholes se derivan de forma típica de la apertura de un alquil oxirano con un alcohol. Otro ejemplo adecuado de un alcoxialcohol es alcohol tetrahidrofurfurílico accesible fácilmente a través de hidrogenación

de furfural. Los más preferidos son alcoholes monohidroxiados debido a su disponibilidad, coste y estabilidad satisfactoria de sus ésteres.

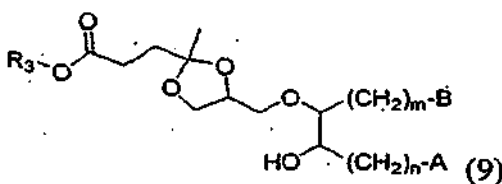
Los alcoholes polihidroxiados son alcanos polihidroxiados lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 grupos hidroxilo. Ejemplos típicos son etilenglicol, propilen 1,2- y 1,3-dioles, isómeros de butilenglicol, glicerol, 1,2,4-trihidroxiбутано, pentaeritritol, xilitol, ribitol, sorbitol, manitol y galactitol. Los alcoholes polihidroxiados pueden contener opcionalmente una o más uniones éter, y ejemplos adecuados de tales alcoholes polihidroxiados son isosorbida, isómeros de sorbitán y diglicerol.

Se prefiere que prácticamente todos los grupos hidroxilo del alcohol polihidroxiado estén esterificados con un grupo ácido graso insaturado. Se sobreentiende que en la práctica industrial puede no ser práctico obtener una esterificación completa. Se sobreentiende también que en la práctica industrial, cuando se usan composiciones de ácidos grasos mixtos, no todos los grupos ácido graso pueden ser insaturados y pueden estar presentes algunos grupos ácido graso totalmente saturados. De hecho, es económicamente ventajoso usar mezclas de ésteres de ácidos grasos insaturados y saturados tales como las presentes en triglicéridos de aceites vegetales típicos (por ejemplo, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de cáñola, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de ricino, sus mezclas y similares). Se prefiere, sin embargo, que los ésteres de ácidos grasos mixtos contengan fundamentalmente ésteres de ácidos grasos insaturados. Se prefiere también el uso de un éster de ácido graso con un alto contenido en éster de ácido graso monoinsaturado, tal como composiciones encontradas en aceite de cáñola con alto contenido en oleico. Se prefieren también los ésteres de ácido 10-undecilénico. Otro material de partida preferido es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos derivados por trans-esterificación de aceites vegetales (por ejemplo, aceite de soja, aceite de cáñola y otros triglicéridos insaturados usados corrientemente en la producción industrial de diversos combustibles de biodiesel).

Opcionalmente, se pueden mezclar, hidrogenar parcialmente o isomerizar de otro modo diversos ésteres de ácidos grasos insaturados para cambiar la posición o estereoquímica de los dobles enlaces.

Éster de ácido graso insaturado epoxidado significa que al menos uno de los dobles enlaces del éster de ácido graso insaturado está oxidado a un grupo epoxi. Tales oxidaciones son bien conocidas en la técnica y se pueden llevar a cabo fácilmente a escala industrial, por ejemplo, usando peróxido de hidrógeno y un ácido carboxílico (por ejemplo, formiato o acetato), o por el procedimiento de halohidrina. Sin embargo, se prefiere que se lleve a cabo la epoxidación de una mayoría de los dobles enlaces presentes en el éster de ácido graso insaturado. Se sobreentiende que, en la práctica, los ésteres de ácidos grasos epoxidados pueden contener cantidades variables de subproductos derivados de la hidrólisis o transposición de epóxidos y de la reticulación de las cadenas de ácidos grasos. El uso de ésteres de ácidos grasos epoxidados que contienen pequeñas cantidades de subproductos de epoxidación y subproductos de la descomposición de epóxidos está incluido en el alcance de la presente descripción.

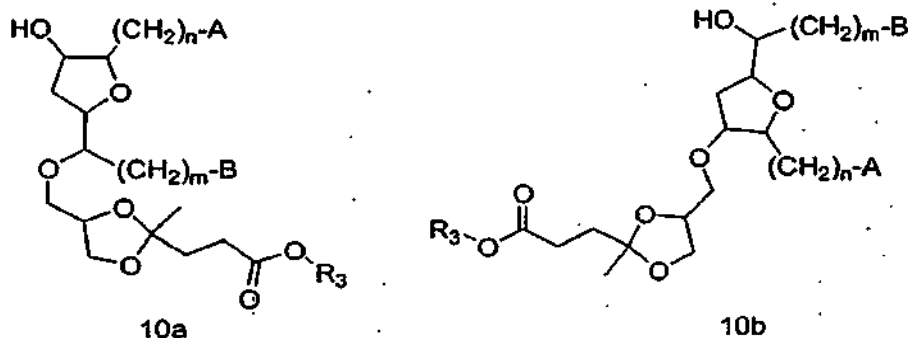
Los ésteres derivados de epóxidos de ésteres de ácidos grasos monoinsaturados y el compuesto de fórmula (3) tienen la fórmula (9):



en la que  $R^3$  es un alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico, arilo, aralquilo, o alquiloalquilo, uno de A o B es H y el otro es un carboxilo esterificado, y n y m son cada uno números enteros que tienen valores de 0 a 20, y el valor de la suma de m+n varía en el intervalo de 8 a 21.

Cuando se usan bis-epóxidos o tris-epóxidos de ésteres de ácidos grasos insaturados que tienen grupos epoxi situados en una proximidad cercada entre sí, tiene lugar una reacción de apertura del epóxido intramolecular, dando lugar a la formación de uno o más enlaces que conectan cada uno dos átomos de carbono de la cadena de carbonos del ácido graso contigua. De forma típica, dichas uniones éter dan lugar a la formación de un anillo tetrahidrofurano (mayoritario) y tetrahidropirano (minoritario). De este modo, se forman mezclas complejas de los estereoisómeros de derivados oxigenados de ésteres de ácidos grasos insaturados que comprenden grupos éter pendientes derivados del compuesto de fórmula (3).

Por ejemplo, isómeros representativos de los dos productos tensioactivos de un bis-epóxido derivados de un ácido graso di-insaturado que tiene dos dobles enlaces separados por un grupo metileno tienen las fórmulas (10a) y (10b):



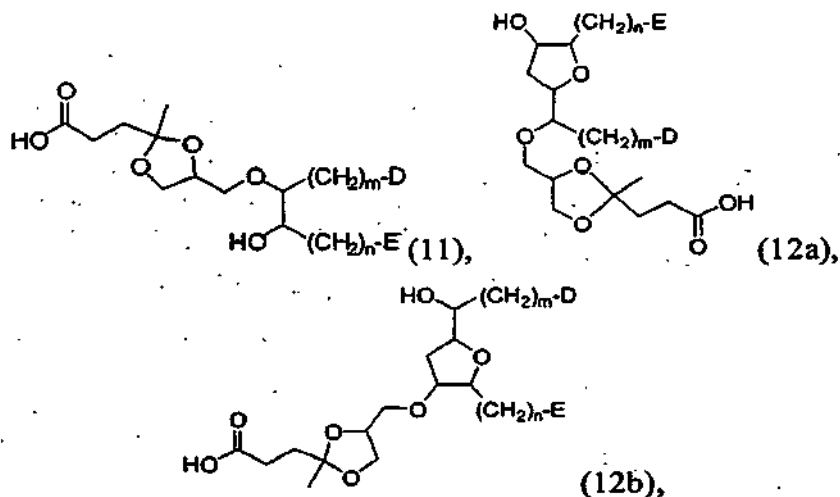
Los compuestos de fórmula (10a) y (10b) se forman de forma típica como mezclas que también comprenden otros aductos tales como aductos éter di(cetal de gliceril levulinato) originados de la apertura de cada uno de los grupos epoxi con una molécula diferente del compuesto de fórmula (3), dando lugar a derivados de ácidos grasos oxigenados que comprenden dos grupos hidroxilo y dos grupos éter (cetal de glicerilo levulinato) pendientes.

Preferiblemente, los aductos éter de ésteres de ácidos grasos epoxidados se forman por la reacción del compuesto de fórmula (3), en presencia de un catalizador, seguido por la eliminación de todo el exceso de compuesto de fórmula (3) y del disolvente común por destilación a presión reducida.

De forma alternativa, los aductos de ésteres de ácidos grasos insaturados epoxidados y compuesto de fórmula (3) se pueden preparar tratando triglicéridos epoxidados con el compuesto de fórmula (3) en presencia de un catalizador. En dicha realización alternativa, se forman compuestos de poliálcool de triglicérido. Estos compuestos tienen grupos hidroxilo secundarios libres y grupos éter (éster cetal de glicerilo levulinato) pendientes unidos a las cadenas de ácidos grasos. Opcionalmente, también pueden estar presentes uniones éter en tales aductos y las uniones éter pueden conectar dos átomos de carbono de una cadena de ácido graso (formando de este modo un anillo tetrahidrofurano o tetrahidropirano) o dos cadenas de ácido graso diferentes.

Tales aductos de glicerol, o de un glicerol protegido por cetal/acetald, con los triglicéridos epoxidados se preparan de forma típica a partir de aceite de soja, aceite de linaza y similares conocidos en la técnica. En la presente memoria se encuentra que estos aductos son útiles para producir compuestos de fórmulas (9), (10a) y (10b). La conversión de los aductos de triglicéridos a los compuestos de fórmulas (9), (10a), y (10b) se puede llevar a cabo por una reacción de trans-esterificación con un alcohol monohidroxilado en presencia de una cantidad catalítica de base. Ejemplos no limitantes de bases adecuadas son hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos o alcóxidos de metales alcalinos y alcoholes.

El grupo carboxilo en los aductos éter del compuesto (3) y los ésteres de ácidos grasos hidroxilados se puede someter adicionalmente a saponificación para proporcionar una sal (de forma típica, una sal alcalina, alcalino-térrica o de amonio de los compuestos dicarboxílicos que tienen las fórmulas (11), 12(a) y 12(b):



en las que uno de E o D es hidrógeno y el otro es carboxilo. De forma alternativa, los compuestos salinos de fórmulas (11), 12(a) y 12(b) se obtienen por saponificación directa del aducto del compuesto de fórmula (3) con triglicéridos epoxidados.

El grupo carboxilo de los compuestos de fórmula (7a), (11), 12(a) y 12(b) o de los compuestos de fórmulas (7), (9), (10a) y (10b) también se puede amidar con una alquilamina primaria o secundaria o un aminoalcohol.

5 Las sales de metales alcalinos, sales de metales alcalino-térreos, sales de amina o amonio, y amidas de los ácidos carboxílicos de fórmulas (7a), (11), 12(a) y 12(b) son tensioactivos iónicos suaves útiles que se pueden usar en diversas formulaciones.

10 Los tensioactivos derivados de los ácidos carboxílicos de fórmulas (7a), (11), 12(a), 12(b) son estables en soluciones acuosas frías y calientes en un amplio intervalo de pH (por ejemplo, pH 4 a pH 13). Sus propiedades tensioactivas, emulsionantes y de formación de micelas no se ven afectadas de forma negativa por la presencia de iones de metales alcalino-térreos en la solución. Esto hace que sean útiles en formulaciones dirigidas a uso en agua dura.

15 Estos compuestos se pueden usar solos o en diversas combinaciones con otros tensioactivos, disolventes, glicoles, polioles, fragancias, colorantes, aditivos inertes y biológicamente activos, enzimas y agentes humectantes que constituyen las composiciones base de preparaciones usadas en productos de limpieza, lavavajillas, para la colada, cosméticos y para el cuidado personal, preparaciones desengrasantes y similares. Concentraciones eficaces para uso de los compuestos tensioactivos de compuestos derivados de los ácidos carboxílicos de las fórmulas (7a), (11), 12(a) y 12(b) dependen del uso deseado de la formulación y se pueden establecer fácilmente de forma empírica por un experto medio en la técnica. Las concentraciones eficaces para estos compuestos varían de forma típica de 0,001 % a 100 % del producto formulado.

20 También se ha encontrado que los compuestos de fórmulas (7), (9a), (10a), (10b), y el aducto del compuesto de fórmula (3) con triglicéridos epoxidados también son útiles como plastificantes para PVC, poliésteres tales como PHA, PHB, PLA, y polisacáridos.

#### Copolímeros de cetales de glicerol levulinato con otros monómeros

25 En otra realización, se pueden usar monómeros de cetal de glicerol seleccionados de los compuestos que tienen las fórmulas (3), (4), (5) y (5a), y cualquiera de los estereoisómeros de los mismos, en la síntesis de copolímeros con una diversidad de otros monómeros conocidos en la técnica. Se ha encontrado que los copolímeros que comprenden las unidades de repetición de fórmula (1a) tienen un amplio intervalo de propiedades físicas y se pueden preparar mediante una reacción de condensación o trans-esterificación de los monómeros de fórmulas (3), (4), (5) y (5a) con uno o más compuestos seleccionados de diversos alcoholes polihidroxilados, ácidos di- y tricarbónicos, hidroxiaácidos y ésteres cíclicos.

30 Ejemplos no limitantes de alcoholes polihidroxilados útiles incluyen alcoholes dihidroxilados de alcanos lineales o ramificados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, glicerol, diglicerol, isosorbida, sorbitol, xilitol, eritritol, pentaeritritol, trimetilol etano, trimetilol propano, dietilenglicol, neopentilglicol, poliéteres tales como poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) terminados en hidroxilo y similares.

35 Ejemplos de ácidos dicarbónicos adecuados incluyen ácidos libres, ésteres de alquilo inferior, o anhídridos de ácido succínico, ácido maleico, ácido adípico, isómeros de ácidos ftálicos, ácido trimelítico, ácido cítrico, ácido itacónico, e isómeros de ácido naftaleno dicarbónico.

Ejemplos de hidroxiaácidos y ésteres de los mismos también se pueden usar como copolímeros y pueden incluir ácido láctico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxipropiónico y ácidos 3-hidroxialcanoicos.

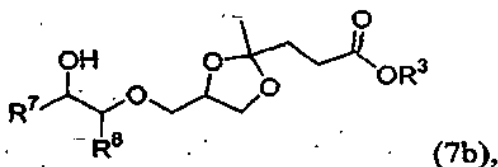
40 Los hidroxiaácidos pueden estar ejemplificados además por derivados hidroxilados de ácidos grasos y ésteres de los mismos, incluyendo triglicéridos. Tales ésteres de ácidos grasos hidroxilados, incluyendo los derivados de hidroxilo polihidroxilados conocidos en la técnica, se han obtenido, por ejemplo, por reacción de ésteres de ácidos grasos epoxidados con uno o más compuestos que tienen un grupo hidroxilo, en los que uno o más de los grupos oxirano se someten a una reacción de apertura del epóxido.

45 Hidroxiaácidos adecuados pueden ejemplificarse además por ácidos carboxílicos aromáticos hidroxilados tales como ácidos benzoicos, ácidos toluicos, ácidos naftoicos, ácidos cinámicos, ácido ferrúlico y similares hidroxilados.

Lactida, glicolida, 1,4-dioxan-2-onas, 1,4-dioxan-2-onas alquiladas, epsilon-caprolactona y 1,4-dioxepan-2-onas son ejemplos no limitantes de ésteres cíclicos.

50 Entre otros comonómeros adecuados para la preparación de copolímeros de cetales de glicerol levulinato que comprenden las unidades de repetición de fórmula (1a) se incluyen compuestos de fórmulas (7), (9), (10a), (10b) y además, compuestos de fórmula (7b):





en la que R<sup>3</sup> es un alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico, arilo, aralquilo, o alquiloxialquilo, y uno de R<sup>7</sup> o R<sup>8</sup> es H y el otro es hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal.

5 Compuestos de fórmula (7b), compuestos con alquilo lineales de menos de 6 átomos de carbono se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de fórmula (3) con epóxidos de alquilo lineal correspondientes de una forma sustancialmente igual a la descrita antes para la preparación del compuesto (7). Las condiciones para la reacción de un compuesto de fórmula (3) con epóxidos volátiles tales como óxido de propileno y óxido de etileno, incluyen llevar a cabo la reacción bajo presión.

10 La preparación de copolímero a partir de los monómeros de fórmulas (3), (4), (5) y (5a) y uno más compuestos seleccionados de alcoholes polihidroxilados, ácidos di- y tri-carboxílicos, hidroxiácidos y ésteres cíclicos se puede llevar a cabo usando uno o más de los catalizadores y condiciones descritos antes para la preparación de homopolímeros que comprenden la unidad de repetición de fórmula (1a). Los copolímeros resultantes pueden estar terminados con hidroxilos o carboxilos esterificados. Los polímeros pueden ser lineales, ramificados, con forma de estrella o reticulados y pueden ser copolímeros al azar, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto o cualquier combinación de los mismos.

15 Son de particular interés y utilidad los polímeros y copolímeros terminados en hidroxilo que comprenden las unidades de repetición de fórmula (1a). Se ha encontrado que tales compuestos son útiles para la preparación de polímeros de poliuretano con propiedades muy variadas.

20 Se conocen en la técnica muchos polímeros de poliuretano y procedimientos de preparación. Los polímeros de poliuretano son compuestos de excepcional utilidad industrial; estos encuentran numerosas aplicaciones debido a que las propiedades finales del polímero resultante pueden verse influenciadas en gran medida por la selección de los monómeros de hidrógeno activo (de forma típica, compuestos polihidroxilados) e isocianatos usados, y por la selección de las condiciones usadas para preparar los productos poliméricos finales.

25 Muchos de los polímeros que comprenden la unidad de repetición de fórmula (6) son útiles para la preparación de polímeros de poliuretano. Para uso en la síntesis de poliuretanos, se puede preparar un polímero que comprende la unidad de repetición de fórmula (6) en una forma terminada en hidroxilo, en la que, como promedio, dos o más grupos hidroxilo están presentes por estructura de polímero representativa. Esto se lleva a cabo normalmente realizando la reacción de polimerización con al menos un monómero seleccionado de los estereoisómeros de compuestos de fórmula (3), (4), (5) y (5a) en presencia de una cantidad suficiente de un alcohol polihidroxilado  
 30 copolímero que tiene dos o más grupos hidroxilo, de modo que el producto de polimerización tiene preferiblemente un peso molecular promedio superior a 500 Da, más preferiblemente, superior a 1000 Da, y tiene dos o más grupos hidroxilo. El producto de polimerización resultante que comprende la unidad de la fórmula (6) puede ser un polímero lineal, ramificado, reticulado o con forma de estrella. Se pueden usar uno o más de tales productos de polimerización que comprenden la unidad de la fórmula (6) como compuestos de polioli en una reacción con uno o  
 35 más compuestos de isocianato que tienen dos o más grupos isocianato. Se conocen en la técnica de síntesis de poliuretanos muchos compuestos de isocianato adecuados. Ejemplos no limitantes de compuestos de isocianato incluyen compuestos de diisocianato tales como isómeros de diisocianato de tolieno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-metileno-bis(fenil isocianato) y similares. Otros ejemplos no limitantes de compuestos de isocianato incluyen compuestos de poliisocianato, y se pueden  
 40 obtener haciendo reaccionar uno de los anteriores compuestos de isocianato con un alcohol polihidroxilado o una amina polihidroxilada. Ejemplos no limitantes de compuestos de poliisocianato adecuados también incluyen aductos de uno o más de los compuestos de diisocianato obtenidos haciendo reaccionar uno o más productos polihidroxilados que comprenden la unidad de repetición de fórmula (6) en condiciones suficientes para provocar la reacción entre el grupo hidroxilo y un grupo isocianato. Se ha encontrado que tales compuestos de poliisocianato se pueden obtener mezclando cantidades apropiadas de diversos compuestos de diisocianato alifáticos y/o aromáticos con un alcohol polihidroxilado que comprende las unidades de repetición de fórmula (6), y haciendo que se produzca la reacción por medio de calentamiento y/o catalizador suficientes para acelerar la reacción. Ejemplos no limitantes de catalizadores típicos adecuados para preparar los compuestos de poliisocianato incluyen dilaurato de dibutil estaño, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO™, TED) y similares. La reacción de preparación de un  
 45 compuesto de poliisocianato a partir de un alcohol polihidroxilado que comprende las unidades de fórmula (6) se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente inerte, que puede eliminarse opcionalmente por destilación al finalizar la reacción.

50 Se pueden hacer reaccionar uno o más alcoholes polihidroxilados que comprenden una unidad de repetición de fórmula (6) con uno o más compuestos de diisocianato que tienen uno o dos grupos isocianato por molécula

representativa, proporcionando de este modo un polímero de poliuretano que comprende una o más unidades de fórmula (6) por molécula de polímero representativa.

5 Tales reacciones se producen fácilmente en condiciones conocidas típicamente por los expertos en la técnica de síntesis de poliuretanos e incluyen el uso de uno o más catalizadores conocidos en la técnica y/o temperaturas elevadas. Ejemplos representativos no limitantes de catalizadores típicos incluyen dilaurato de dibutil estaño y DABCO. Temperaturas elevadas activan la formación del polímero de poliuretano deseado y, de forma típica, temperaturas de 30 a 160 °C son suficientes para comenzar y acelerar la reacción. La reacción se puede llevar a cabo a temperaturas fuera del intervalo especificado, sin embargo, a menores temperaturas, las reacciones pueden ser bastante lentas, mientras que a mayores temperaturas, pueden producirse reacciones secundarias y descomposición parcial del polímero. En general, la preparación de polímeros de poliuretano que comprenden unidades de repetición de fórmula (6) es una reacción exotérmica y se produce con éxito con calentamiento adicional. La síntesis de polímeros de poliuretano que comprenden unidades de fórmula (6) se lleva a cabo preferiblemente en condiciones sustancialmente anhidras. Si están presentes pequeñas cantidades de agua, el producto es típicamente un polímero espumado que comprende uniones uretano y urea. Si se desea un polímero espumado, la reacción se lleva a cabo usando uno o más compuestos propulsores inertes conocidos en la técnica.

20 Así, se pueden preparar y usar diversos polímeros de poliuretano que comprenden unidades de fórmula (6) para fabricar una gran cantidad de artículos de poliuretano de una forma sustancialmente similar a los polímeros de poliuretano conocidos en la técnica. Los polímeros de poliuretano que comprenden unidades de fórmula (6) pueden ser sólidos o líquidos viscosos, rígidos o flexibles, y pueden prepararse como polímeros termoestables o termoplásticos. Dependiendo de la composición de polímero específica, estas se pueden colar, extrudir o conformar de otro modo en una diversidad de formas necesarias para fabricar artículos poliméricos terminados. Los polímeros de poliuretano que comprenden unidades de fórmula (6) pueden contener diversos aditivos conocidos en la técnica, tales como cargas orgánicas o inorgánicas, pigmentos, estabilizadores, antioxidantes y lubricantes.

25 Los polímeros de poliuretano descritos en el presente documento se preparan usando monómeros renovables de bajo coste para proporcionar una parte predominante del peso de los polímeros resultantes, ofreciendo de este modo una ventaja económica cuando se comparan con los poliuretanos conocidos en la técnica preparados fundamentalmente o exclusivamente usando monómeros derivados del petróleo o derivados del carbón, no renovables.

30 Los polímeros de poliuretano que comprenden unidades de fórmula (6) también son reciclables a nivel de monómero. Si así se desea, al finalizar su vida útil, los polímeros de poliuretano que comprenden unidades de fórmula (6) también se pueden tratar por una reacción de trans-esterificación, permitiendo la descomposición de los polímeros y la formación de uno o más monómeros de fórmulas (3), (4), (5) y (5a), que se pueden recuperar, purificar y reutilizar.

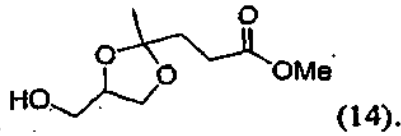
## EJEMPLOS

### 35 *Ejemplo 1*

Se agitaron 36 g de ácido levulínico de 98 % de pureza, 28 g de glicerol de 99 % de pureza, 0,08 ml de ácido sulfúrico concentrado y 60 ml de n-heptano en un matraz de fondo redondo equipado con adaptador de Dean-Stark. El conjunto se llevó a reflujo por medio de calentamiento en un baño de aceite y se sometió a reflujo durante aproximadamente 36 horas o hasta que se recogieron aproximadamente 11 ml de agua en la trampa del adaptador. La mezcla de reacción se neutralizó mediante la adición de 0,2 g de carbonato de calcio. Se eliminó el heptano, y se enfrió la mezcla de reacción, proporcionando aproximadamente 53,2 g de un aducto polimérico meloso pálido-pardusco, muy viscoso que comprendía compuestos que tienen unidades de repetición estructurales de fórmula (1).

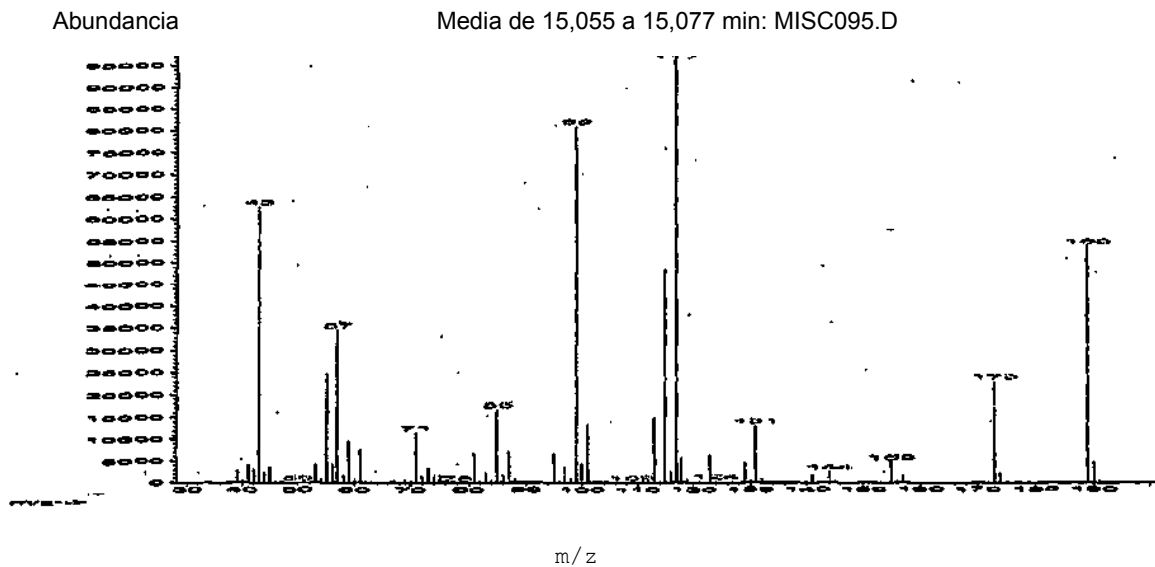
### *Ejemplo 2*

45 Se disolvieron 20,3 g del aducto polimérico preparado en el Ejemplo 1 en 80 ml de metanol que contenía 0,4 g de metóxido sódico. La solución resultante se agitó a temperatura ambiente, dejando que se separaran pequeñas cantidades de glicerol libre en el fondo y en las paredes del matraz de reacción. La solución se filtró a través de un tapón de lana de fibra de vidrio, se neutralizó por agitación vigorosa durante 30 min con 2 g de dihidrogenofosfato potásico anhidro, se diluyó con 100 ml de éter terc-butil metílico (MTBE) y se secó sobre sulfato sódico anhidro. La solución se filtró a continuación. Se eliminaron el MTBE y el exceso de metanol a presión reducida, proporcionando 50 23,1 g de líquido prácticamente inodoro, transparente y ligeramente amarillento que se analizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). Se encontró que el líquido contenía aproximadamente 15 % de levulinato de metilo y aproximadamente 82 % de los estereoisómeros del compuesto que tiene la fórmula (14):



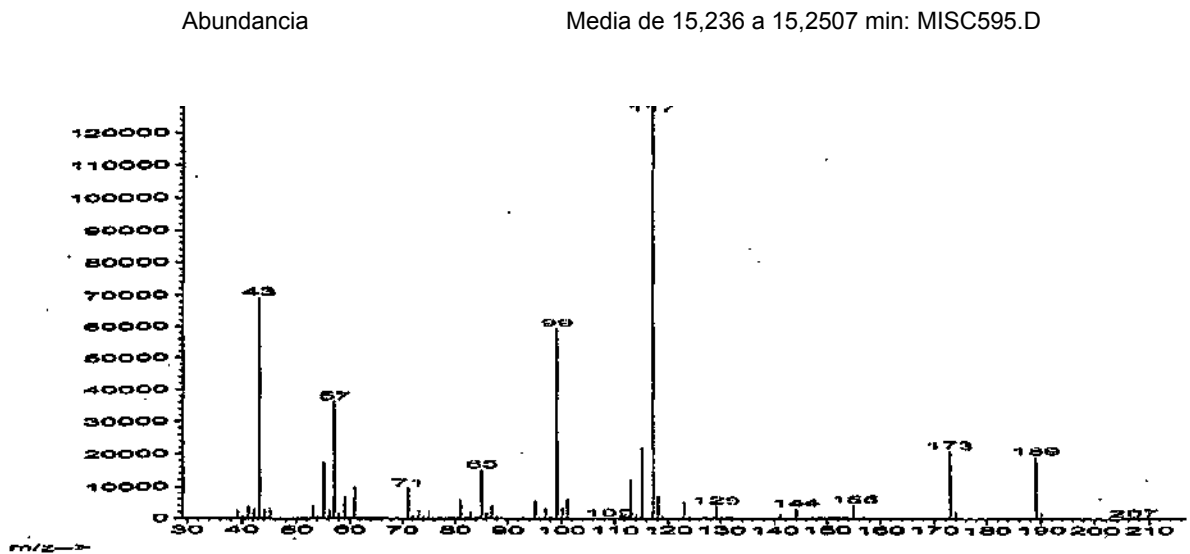
Los estereoisómeros del compuesto de fórmula (14) se detectaron como dos picos parcialmente separables en el cromatograma de CG que tenían áreas de integración aproximadamente iguales. Los picos tuvieron el siguiente espectro de masas representativo:

- 5 Un espectro de masas del compuesto que eluye con tiempo de retención de aproximadamente 15,06 min:

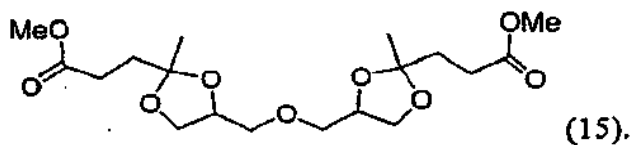


Un espectro de masas del compuesto que eluye con tiempo de retención de aproximadamente 15,24 min:

- 10



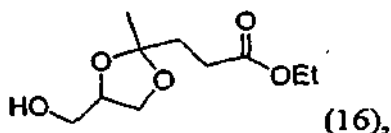
También se encontró que la mezcla líquida resultante de productos contenía aproximadamente 3% de los estereoisómeros de ésteres dimetilicos de cetales de digliceril éter levulinato de la fórmula (15):



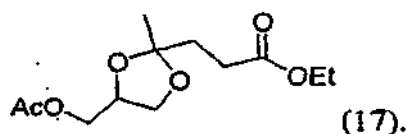
- 15

## Ejemplo 3

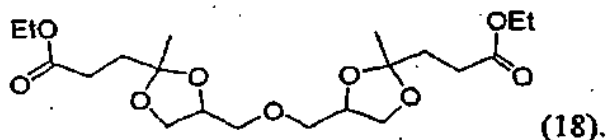
- 5 Se mezclaron 5 g del producto de reacción obtenido en el Ejemplo 1 con 20 ml de acetato de etilo y 0,2 g de t-butóxido potásico. Se agitó el conjunto durante aproximadamente 45 min, y se observó la disolución total del material de partida polimérico. La mezcla de reacción se neutralizó agitando con 2 g de dihidrogenofosfato potásico anhidro durante aproximadamente 1 hora, se secó sobre sulfato sódico anhidro, se filtró, y el exceso de acetato de etilo se evaporó a presión reducida. El líquido pálido amarillento, transparente, aceitoso resultante (6,2 g) se analizó por CG-EM y se encontró que contenía aproximadamente 14 % de levulinato de etilo, aproximadamente 25 % de isómeros de hidroxiéster de fórmula (16):



- 10 y aproximadamente 55 % de los estereoisómeros de di-éster de fórmula (17):

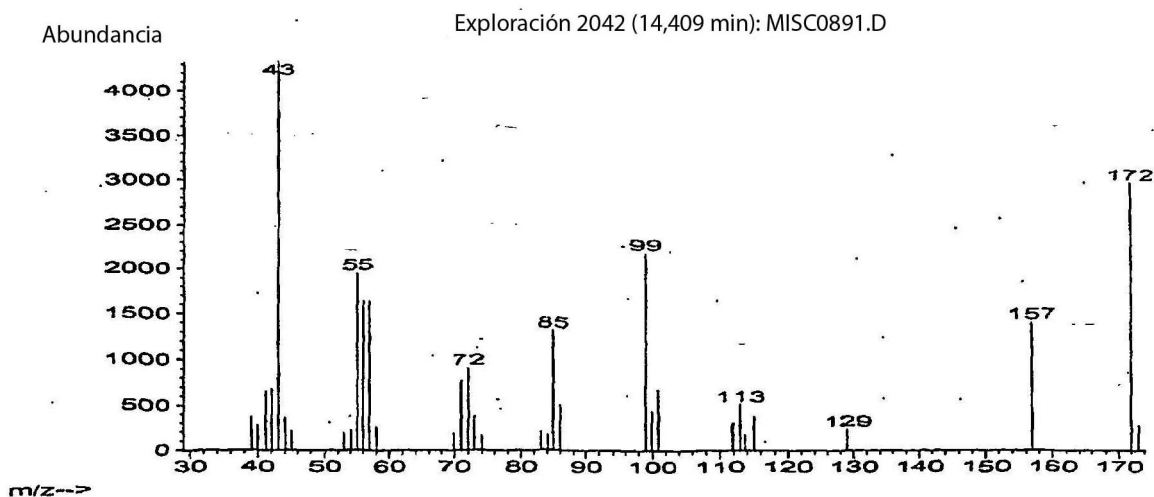


También había presentes pequeñas cantidades de los estereoisómeros del compuesto (18):



## Ejemplo 4

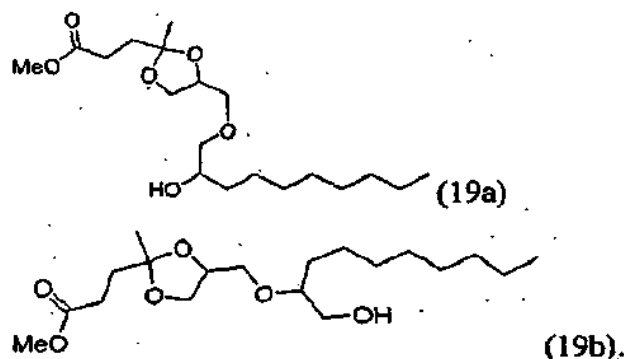
- 15 Se agitaron a 120-125 °C bajo vacío (1 mm, 2 horas) 5 g de aducto polimérico preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, y se recogieron 0,2 g de t-butóxido potásico, y aproximadamente 1 ml de destilado transparente. El destilado se analizó por CG-EM y se encontró que contenía fundamentalmente el cetal lactona de fórmula (5). El compuesto de fórmula (5) tuvo un espectro de masas por ionización electrónica representativo mostrado a continuación:



## 20 Ejemplo 5

Se calentaron 10 ml del hidroxiéster de fórmula (14) obtenido en el Ejemplo 2 con agitación bajo vacío (6 mm, 80 °C, 4 horas) hasta que se eliminó sustancialmente el levulinato de etilo, lo que se analizó por CG-EM. El líquido

5 resultante se mezcló con 2 g de deceno-1,2-óxido de 94 % de pureza (marca Vicolox® 10, Arkema Group), y se observó una disolución completa del epóxido a temperatura ambiente. Se introdujeron 0,025 ml de trifluoruro de boro - dietil eterato en la mezcla de reacción agitada y se observó una reacción exotérmica elevándose la temperatura rápidamente hasta aproximadamente 50 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 20 min y se tomó una alícuota para el análisis de CG-EM. El análisis mostró la conversión completa del epóxido en varios estereoisómeros de los compuestos hidroxiéster cetral de fórmula (19a) y (19b).



#### Ejemplo 6

10 La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 5, salvo porque se usaron 2 g de octadeceno-1,2-epóxido de 85 % de pureza. Los productos de reacción obtenidos tenían fórmulas (20a) y (20b):



#### Ejemplo 7-8

15 Se evaporaron a presión reducida (0,5 mm, 150 °C) el exceso de disolvente de las mezclas de reacción de los Ejemplos 5 y 6 dando mezclas puras de compuestos (19a), (19b) (Ejemplo 7) o compuestos (20a), (20b) (Ejemplo 8). Se añadieron 10 ml de agua a las mezclas de productos resultantes y los ésteres se saponificaron con un ligero exceso de NaOH acuoso 0,1 N dando las sales sódicas correspondientes en solución acuosa. Estas soluciones tenían propiedades emulsionantes y tensioactivas que no se vieron afectadas por la presencia de 1 g/l de cloruro de calcio o cloruro de magnesio.

#### Ejemplo 9

20 Se colocaron ácido levulínico (98 % de pureza, 697,3 g), glicerol (99 % de pureza, 554,2 g), ácido sulfúrico concentrado (0,25 g), y una barra de agitación en un matraz de evaporación de fondo redondo de 2 litros pesado, y el conjunto se dispuso para girar a 100 rpm en un evaporador rotatorio equipado con un condensador vertical eficiente enfriado hasta 4 °C, y se aplicó un vacío usando una bomba de vacío capaz de proporcionar un vacío final de 6 mm. El matraz se hizo girar y se calentó usando un baño de aceite con un ajuste de temperatura inicial de 80 °C. Se observó una rápida destilación del agua. Después de recoger aproximadamente 130 ml de agua en un matraz receptor, se aumentó la temperatura del baño hasta 115 °C, y se continuó con la destilación de agua hasta que la velocidad de destilación había disminuido hasta aproximadamente menos de 1 ml por 15 min. Se incrementó entonces la temperatura del baño hasta 150 °C, y la mezcla de reacción se calentó bajo un vacío de 0,2 mm durante 1 hora. La reacción se interrumpió entonces y se dejó que la temperatura del producto de reacción se equilibrara hasta temperatura ambiente. El producto de polimerización resultante (1054,3 g) a temperatura ambiente era un líquido con aspecto de jarabe, pegajoso, ligeramente pardusco y viscoso, y era prácticamente insoluble en agua fría.

35 El catalizador se neutralizó entonces añadiendo 2 gramos de bicarbonato sódico seco, y agitando el contenido del matraz en un evaporador rotatorio a 100 °C durante 2 horas, mientras se aplicaba un vacío de 6 mm. Se dejó que el producto de reacción neutralizado se enfriara hasta temperatura ambiente y se dejaron sedimentar los restos de material inorgánico insoluble. El copolímero líquido viscoso resultante se almacenó a temperatura ambiente, y se usó en posteriores ejemplos en una forma decantada o filtrada.

El producto resultante era fundamentalmente un polímero que comprende la unidad de repetición de fórmula (1).

*Ejemplo 10*

Se colocaron en un matraz de evaporación de fondo redondo de 2 litros pesado ácido levulínico (98 % de pureza, 696,1 g), glicerol (99,5 % de pureza, 607,5 g), ácido sulfúrico concentrado (1,0 g) y una barra agitadora, y el conjunto se hizo girar a 100 rpm en un evaporador rotatorio equipado con un condensador vertical eficiente enfriado a 4 °C, y se aplicó un vacío usando una bomba de vacío capaz de proporcionar un vacío final de 6 mm. El matraz se hizo girar y se calentó usando un baño de aceite con un ajuste de temperatura inicial de 80 °C. Se observó una rápida destilación de agua. Después de recoger aproximadamente 110 ml de agua en un matraz receptor, se incrementó la temperatura del baño hasta 110 °C, y continuó la destilación de agua hasta que la velocidad de destilación había disminuido hasta aproximadamente menos de 1 ml por 60 min (esto lleva aproximadamente 5 horas). La reacción se interrumpió entonces, y se dejó equilibrar la temperatura del producto de reacción hasta temperatura ambiente. El producto de polimerización resultante (1087 g) a temperatura ambiente era un líquido con aspecto de jarabe pegajoso, prácticamente incoloro y viscoso poco soluble en agua fría.

El producto resultante era fundamentalmente un polímero que comprende la unidad de repetición de fórmula (1).

*Ejemplo 11*

Se colocaron en un matraz de evaporación de fondo redondo de 2 litros pesado ácido levulínico (98 % de pureza, 700,1 g), glicerol (99,0 % de pureza, 607,4 g), ácido sulfúrico concentrado (0,4 g), y una barra agitadora, y el conjunto se hizo girar a 100 rpm en un evaporador rotatorio equipado con un condensador vertical eficiente enfriado a 4 °C, y se aplicó un vacío usando una bomba de vacío capaz de proporcionar un vacío final de 6 mm. El matraz se hizo girar y se calentó usando un baño de aceite con un ajuste de temperatura inicial de 80 °C. Se observó una rápida destilación de agua. Después de recoger aproximadamente 130 ml de agua en un matraz receptor, se incrementó la temperatura del baño hasta 105 °C, y continuó la destilación de agua hasta que prácticamente se había detenido (aproximadamente 6 horas). La reacción se interrumpió entonces, y se dejó equilibrar la temperatura del producto de reacción hasta temperatura ambiente. El producto de polimerización resultante (1097 g) a temperatura ambiente era un líquido con aspecto de jarabe pegajoso, prácticamente incoloro y viscoso poco soluble en agua fría.

El producto resultante era fundamentalmente un polímero que comprende la unidad de repetición de fórmula (1).

*Ejemplo 12*

Se agitó magnéticamente una mezcla de 1,05 mol de triacetil glicerol, 2,1 mol de glicerol, 1,96 mol de solcetal, 2,65 mol de levulinato de etilo, 1,7 mol de ácido levulínico, 0,4 mol de alfa-angelica lactona y 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado y se calentó bajo nitrógeno hasta 100-105 °C en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador refrigerado por agua. Se observó la destilación de una mezcla de acetona, etanol, agua, ácido acético y acetato de etilo. Se continuó con el calentamiento con agitación hasta que la destilación prácticamente se había detenido (aproximadamente 16 horas). El líquido ligeramente amarillento, transparente, viscoso resultante se vertió en un matraz de evaporación de 2 litros y se calentó el conjunto en un evaporador rotatorio hasta 110-115 °C a una presión reducida usando una bomba de vacío capaz de proporcionar un vacío final de 6 mm. Después de que la destilación del agua y los volátiles se había detenido (aproximadamente 6 horas), se enfrió hasta temperatura ambiente el producto de polimerización viscoso resultante (939 g).

El producto resultante era fundamentalmente un polímero que comprende la unidad de repetición de fórmula (1).

*Ejemplo 13*

Una mezcla de 1,02 mol de glicerol, 2,95 mol de ácido levulínico y 0,2 g de ácido sulfúrico se calentó en un evaporador rotatorio hasta 80-90 °C a una presión reducida con una bomba de vacío capaz de proporcionar un vacío final de 6 mm, hasta que la destilación de agua prácticamente se había detenido. El producto resultante (385 g) era una mezcla de productos éster que comprendía fundamentalmente trilevulinoil glicerol y 1,2-dilevulinoil glicerol.

*Ejemplo 14*

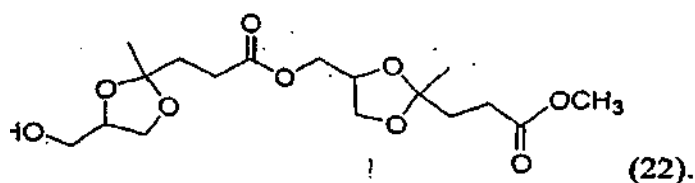
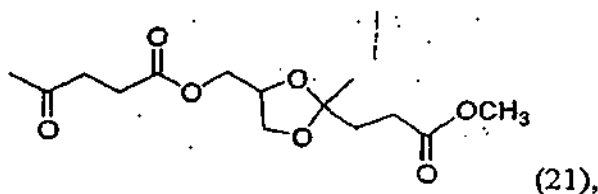
La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 11, salvo porque la mezcla de reacción de partida contenía adicionalmente 40,2 gramos de una mezcla de ésteres de glicerilo preparados de acuerdo con el Ejemplo 13. El producto resultante (1139 g) era un polímero ramificado con que comprende la unidad de repetición de fórmula (1).

*Ejemplo 15*

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 14, salvo porque la cantidad añadida de éster preparado de acuerdo con el Ejemplo 14 fue de 82,2 g. El polímero resultante (1226 g) polímero ramificado con glicerol que comprende la unidad de repetición de fórmula (1).

*Ejemplo 16*

Se vertieron lentamente (durante un período de 1 hora) 1021 g del producto polimérico que comprende la unidad de repetición de fórmula (1) preparado de acuerdo con el Ejemplo 11 en un reactor agitado que contenía 1,2 litros de una solución en metanol que contenía 6 gramos de metóxido sódico. Después de agitar a temperatura ambiente durante 8 horas, se recogió el contenido del reactor, y se evaporó el metanol a presión reducida usando un evaporador rotatorio. El líquido amarillento-naranja resultante se transfirió a un embudo de separación y se mezcló concienzudamente con 0,8 l de éter terc-butil metílico. Se dejó reposar el contenido durante 4 horas y se separó en dos fases. El nivel inferior, que contenía principalmente glicerol, sal sódica del compuesto (3), en la que R<sup>3</sup> es H, y pequeñas cantidades de levulinato sódico, se descartó, y en la fase superior se destiló el éter terc-butil metílico usando un evaporador rotatorio. El líquido ligeramente amarillento resultante (992 g) se analizó por CG-EM y se encontró que contenía aproximadamente 12 % de levulinato de metilo, aproximadamente 80 % del compuesto de fórmula (3), en la que R<sup>3</sup> es metilo, como una mezcla de cantidades aproximadamente iguales de isómeros *cis* y *trans*, y pequeñas cantidades del compuesto de fórmula (5) y estereoisómeros de compuestos que tienen fórmulas (21) y (22) (aproximadamente 1 % de cada uno):



La mezcla resultante de estereoisómeros del compuesto de fórmula (3) se purificó adicionalmente mediante la eliminación del levulinato de metilo a una presión reducida, y luego se purificó adicionalmente por destilación usando una columna de película descendente bajo un vacío de 0,5-1 milibares y un ajuste de temperatura a 130 °C. Los compuestos 21 y 22 sin destilar residuales se recogieron y se trataron con metanol que contenía metóxido sódico al 0,2 %, proporcionando una mezcla 20:80 de levulinato de metilo y el compuesto de fórmula (3).

#### 20 Ejemplo 17

La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 16, salvo porque se usó etanol en la reacción en lugar de metanol, y el producto polimérico de partida (732 g) se preparó de acuerdo con el Ejemplo 12. El producto resultante se analizó por CG-EM y se encontró que contenía aproximadamente 9 % de levulinato de etilo y 88 % del compuesto de fórmula (3), en la que R<sup>3</sup> es metilo, como una mezcla de cantidades aproximadamente iguales de isómeros *cis* y *trans*. El compuesto de fórmula (3) se purificó a continuación adicionalmente destilando levulinato de etilo a una presión reducida.

#### Ejemplo 18

Se agitaron 301,2 g del polímero preparado de acuerdo con el Ejemplo 9 con 500 ml de n-butanol que contenía 6 gramos de hidróxido sódico a temperatura ambiente durante 24 horas. Se destiló de la solución amarillenta transparente resultante el exceso de n-butanol en un evaporador rotatorio a presión reducida, y el conjunto se mezcló con 600 ml de n-heptano en un embudo de separación. La fase inferior, que contenía principalmente glicerol y levulinato sódico y la sal sódica del compuesto de fórmula (3), en la que R<sup>3</sup> es H, se descartó, y la fase superior se filtró a través de una servilleta de papel. El filtrado prácticamente incoloro resultante se destiló del heptano en un evaporador rotatorio, proporcionando un líquido incoloro transparente (385 g) que se analizó por CG-EM. Se encontró que el líquido contenía aproximadamente 24 % de levulinato de butilo y aproximadamente 73 % de una mezcla 1:1 de isómeros *cis* y *trans* del compuesto de fórmula (3), en la que R<sup>3</sup> es n-butilo.

El compuesto (3) se purificó a continuación adicionalmente destilando levulinato de butilo a una presión reducida.

#### Ejemplos 19-23

5 gramos de una mezcla 1,2:1 de isómeros *cis/trans* del compuesto de fórmula (3), preparado de acuerdo con el Ejemplo 16, en la que R<sup>3</sup> es metilo, (96 % puro, purificado por destilación) se disolvieron en 20 ml de cada uno de los siguientes:

(19) etanol absoluto con aproximadamente 0,2 % p/p de etóxido sódico,

- (20) n-butanol anhidro con aproximadamente 0,2 % p/p de n-butóxido sódico,
- (21) isobutanol anhidro con aproximadamente 0,4 % de isobutóxido sódico,
- (22) alcohol isoamílico anhidro con 0,3 % de 3-metilbutóxido sódico,
- (23) alcohol 2-etilhexílico con 0,3 % de 2-etilhexóxido sódico.

5 Las soluciones se agitaron durante 12 horas por medio de agitación magnética a temperatura ambiente (26 °C). La progresión de la reacción de trans-esterificación se monitorizó analizando pequeñas alícuotas de las mezclas de reacción por CG-EM. Se observó formación de ésteres de fórmula (3), en la que R<sup>3</sup> es etilo (Ejemplo 19), n-butilo (Ejemplo 20), isobutilo (Ejemplo 21), isoamilo (Ejemplo 22) y 2-etilhexilo (Ejemplo 23). La reacción no dio lugar a ningún cambio significativo de la relación de isómeros *cis/trans*. Después de completarse la trans-esterificación, las mezclas de reacción se neutralizaron agitando durante 8 horas con dihidrogenofosfato potásico en polvo fino y se filtró. Se eliminó por destilación el exceso de alcohol de cada muestra a presión reducida, proporcionando de este modo los compuestos de fórmula (3) en forma pura como líquidos viscosos. Los compuestos puros tenían una pureza de 94-97 % (como mezclas de isómeros *cis/trans*).

*Ejemplo 24*

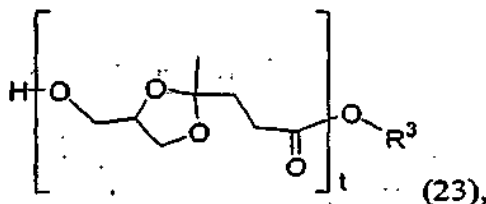
15 Se alimentaron a una columna de destilación de película descendente a una velocidad de aproximadamente 90 gramos por hora 2309 g del compuesto de fórmula (3), R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, una mezcla 1,05:1 de isómeros *cis/trans*, purificada por destilación a presión reducida hasta una pureza de aproximadamente 97 %. La columna de destilación se mantuvo a un vacío de 0,5-0,8 milibar, y la parte caliente se mantuvo a 130 °C. Se recogieron 780 g de destilado, y se encontró que el destilado contenía una mezcla 1,55:1 de isómeros *cis/trans* del compuesto (3). El material no destilado que pasó a través de la columna (1508 g) se encontró que contenía una mezcla 0,81:1 de isómeros *cis/trans* del compuesto de fórmula (3). Se repitió el procedimiento varias veces por separado con las mezclas que contenían fundamentalmente los isómeros *cis* o fundamentalmente *trans*. Después de 5 destilaciones, se obtuvo una muestra que contenía 180 gramos de isómeros *cis* 93 % puro del compuesto de fórmula (3), se obtuvo una muestra que contenía 226 gramos del isómero *cis* al 88 % del compuesto de fórmula (3), y el resto del material se dividió en varias fracciones que contenían isómeros *cis/trans* en relaciones que variaban de 82:18 a 24:76. Los hidroxiésteres preparados en este ejemplo eran prácticamente puros (más del 99,5 %) y no contenían cantidades apreciables de glicerol, levulinato de metilo, u oligómeros que comprenden las unidades de repetición de fórmula (6).

*Ejemplo 25*

30 Se disolvió metóxido sódico (0,1 g) en 51 gramos del compuesto de fórmula (3) (R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, una mezcla 1,05:1 de isómeros *cis/trans*, 99,7 % pureza), y se colocó en un matraz de fondo redondo equipado con agitación magnética, un condensador refrigerado por aire vertical, un adaptador con brazo lateral y con un matraz para recoger el metanol destilado. Se agitó el conjunto y se calentó hasta 180-200 °C bajo nitrógeno a presión atmosférica hasta que ya no se apreciaba la destilación del metanol (aproximadamente 2 horas). La mezcla de reacción se volvió muy viscosa rápidamente. El polímero fundido resultante (aproximadamente 41 gramos) se vertió desde el matraz en un vaso de precipitados y se dejó enfriar. El producto polimérico formado era un polímero cet-aléster termoplástico viscoelástico que comprendía unidades de repetición de fórmula (6) con una temperatura de fusión de 65-70 °C; tenía una considerable decoloración marrón.

*Ejemplo 26*

40 La síntesis del polímero se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 25, salvo porque se usaron 0,08 g de isopropóxido de titanio (IV) en lugar de metóxido sódico, y la reacción se llevó a cabo a 220-240 °C durante 3 horas. El contenido del matraz se volvió viscoso. Se extrajo del matraz una pequeña muestra de polímero, se enfrió y se trituró con éter t-butil metílico para determinar la presencia de monómero de partida y cualquier oligómero por análisis de CG-EM. El polímero era prácticamente insoluble en este disolvente. Se encontró que el disolvente contenía pequeñas cantidades de compuestos (5), (5a), (21), y una cantidad minoritaria de los estereoisómeros de oligómeros acrílicos de fórmula (23):



en la que t es un número entero que tiene un valor de 2 a 4, y R<sup>3</sup> es metilo.



5 A continuación, se aplicó un vacío de 6 mm, y se elevó la temperatura hasta 260-280 °C durante aproximadamente 1 hora. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta aproximadamente 140 °C bajo vacío y, a continuación, se vertieron desde el matraz aproximadamente 24 gramos del polímero fundido en un vaso de precipitado. El producto resultante era un polímero termoplástico viscoelástico transparente, prácticamente incoloro que comprendía unidades de repetición de fórmula (6). El polímero tenía una temperatura de fusión en el intervalo de 70-75 °C. El polímero que quedaba en el matraz (15 g) se usó en los ejemplos posteriores.

Ejemplo 27

Ejemplo 27A

10 La síntesis del polímero se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 25, salvo porque se usaron 46 g del compuesto de fórmula (3) que tenía una relación de isómeros *cis/trans* de 12:88. El producto resultante (36 g) era un polímero termoplástico viscoelástico transparente, prácticamente incoloro que comprendía unidades de repetición de fórmula (6). Este tenía una temperatura de fusión en el intervalo de 85-90 °C.

Ejemplo 27B

15 La síntesis del polímero se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 25, salvo porque se usaron 41 g del compuesto de fórmula (3) que tenía una relación de isómeros *cis/trans* de 92:8. El producto resultante (29 g) era un polímero termoplástico viscoelástico transparente, prácticamente incoloro que comprendía unidades de repetición de fórmula (6). Este tenía una temperatura de fusión en el intervalo de 90-95 °C.

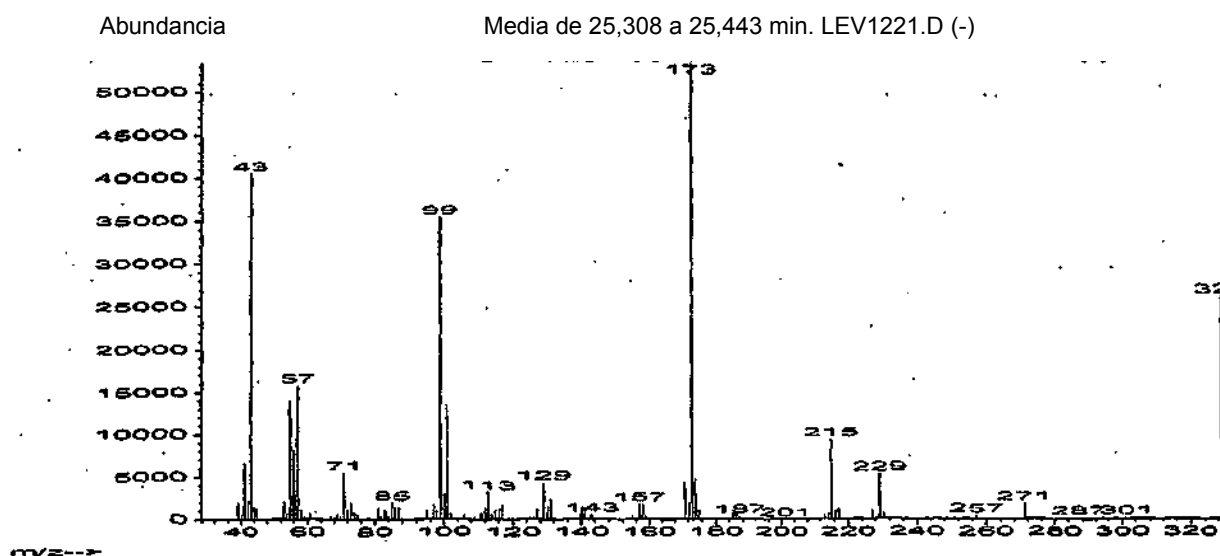
Ejemplo 28

20 La síntesis del polímero se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 25, salvo porque se usaron 44 g del compuesto de fórmula (3) que tenía una relación de isómeros *cis/trans* de 52:48, en la que R<sup>3</sup> es n-butilo. El producto resultante (26 g) era un polímero termoplástico viscoelástico transparente, prácticamente incoloro que comprendía unidades de repetición de fórmula (6). Este tenía una temperatura de fusión en el intervalo de 72-77 °C.

Ejemplo 29

25 Se calentaron 15 g del polímero preparado en el Ejemplo 24 en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético, una cabeza de destilación de trayecto corto, y un matraz de recepción en un baño de aceite mantenido a 280-300 °C bajo vacío usando una bomba capaz de proporcionar un vacío final de 0,08 mm. Se observó destilación del líquido transparente, y se recogieron aproximadamente 6,2 g de destilado en el matraz de recepción enfriado por medio de un baño de hielo. Se analizó el líquido por CG-EM y se encontró que contenía aproximadamente 62 % del compuesto de fórmula (5) y aproximadamente 34 % del compuesto de fórmula (5a).

30 El compuesto de fórmula (5a) tenía un espectro de masas de ionización electrónica representativo mostrado a continuación:



35 El polímero que quedaba en el matraz se trans-esterificó con 20 ml de metanol que contenía 0,2 % de metóxido sódico. Se analizó la solución de metanol por CG-EM y se encontró que contenía una muestra de 98 % de pureza del compuesto de fórmula (3), R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, con la relación de isómeros *cis/trans* de aproximadamente 22:78.

*Ejemplo 30*

- 5 Se colocaron en un matraz de fondo redondo 130,6 g de unidades de repetición de polímero de fórmula (6) preparado de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 25 y se añadieron 0,3 g de catalizador de 2-etilhexanoato de estaño (II). Los matraces estaban equipados con un agitador magnético, purga con nitrógeno y se calentaron hasta aproximadamente 160 °C para fundir el contenido y disolver el catalizador. Se aplicó vacío usando una bomba capaz de proporcionar un vacío final de 0,1 mm, y se aumentó la temperatura del matraz hasta aproximadamente 280-300 °C. Se observó la destilación de un líquido ligeramente amarillento transparente, y se recogió el destilado (58 g) en un matraz receptor enfriado por medio de un baño de hielo.
- 10 El destilado se enfrió y analizó por CG-EM y se encontró que contenía aproximadamente 57 % del compuesto de fórmula (5a) y 40 % del compuesto de fórmula (5a). Se separaron 46 gramos de la mezcla resultante de compuestos por destilación a presión reducida usando un aparato tipo Kugelrohr que proporcionó una fracción que contenía 22 gramos de 96 % de pureza de compuesto de fórmula (5), y una fracción que contenía 14 gramos de 94 % de pureza de compuesto de fórmula (5a). Ambos compuestos se obtuvieron como líquidos prácticamente inodoros e incoloros que solidificaron a sólidos céreos en reposo prolongado.
- 15 El polímero que quedaba en el matraz se trans-esterificó con metanol que contenía 0,2 % de metóxido sódico. La solución de metanol se analizó por CG-EM y se encontró que contenía el compuesto de fórmula (3) con 96 % de pureza,  $R^3=CH_3$ , con la relación de isómeros *cis/trans* de aproximadamente 19:81.

*Ejemplos 31-32*

- 20 Se disolvieron 2 gramos de cada uno del compuesto de fórmula (5) o el compuesto de fórmula (5a) en 10 ml de metanol que contenía 0,5 % de metóxido sódico, y la solución se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Las soluciones resultantes se analizaron por CG-EM y se encontró que contenían un isómero *cis* prácticamente puro (más de 99 %) del compuesto de fórmula (3b),  $R^3=CH_3$ .

*Ejemplo 33*

- 25 Se calentaron hasta 180-220 °C con agitación bajo nitrógeno 8,6 gramos del compuesto de fórmula (5) preparado de acuerdo con el Ejemplo 30 y 0,03 g de 2-etilhexanoato de estaño (II). El contenido de la mezcla de reacción se volvió viscoso y, después de 45 minutos, se detuvo la reacción y se enfrió el contenido del matraz hasta temperatura ambiente. El producto resultante era un polímero (8,3 g) que comprendía unidades de repetición de fórmula (6) fundamentalmente con una configuración *cis*. El polímero era un polímero termoplástico viscoelástico transparente, prácticamente incoloro, con una temperatura de fusión en el intervalo de 95-100 °C.

*Ejemplos 34-49*

- 30 Se prepararon copolímeros lineales y ramificados que comprendían unidades de repetición de fórmula (6) y que tenían dos o más extremos de las cadenas de polímero terminadas con grupos hidroxilo copolimerizando 0,1 mol de compuesto de fórmula (3) ( $R^3=CH_3$ , mezcla 51:49 de isómeros *cis/trans*) al 99,4 % de pureza y uno de los siguientes:
- 35 (34) 0,011 mol de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano,  
 (35) 0,006 mol de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano,  
 (36) 0,010 mol de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano,  
 (37) 0,008 mol de pentaeritritol,  
 (39) 0,006 mol de glicerol,
- 40 (40) 0,002 mol de sorbitol,  
 (41) 0,003 mol de xilitol,  
 (42) 0,006 mol de eritritol,  
 (43) 0,09 mol de 1,4-butanodiol,  
 (44) 0,012 mol de dietilenglicol,
- 45 (45) 0,013 mol de 1,3-propanodiol,  
 (46) 0,015 mol de neopentil glicol,  
 (47) 0,02 mol de polietilenglicol de peso molecular medio 1.200 Da,

(48) lo mismo que el Ejemplo 34, más 0,001 mol de adipato de dimetilo,

(49) lo mismo que el Ejemplo 37, más 0,002 mol de tereftalato de dimetilo.

5 Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en matraces de fondo redondo equipados con un condensador vertical y una cabeza de destilación con brazo lateral fijada a un matraz receptor. Todas las reacciones se llevaron a cabo en presencia de isopropilato de titanio (50 mg) como catalizador, bajo nitrógeno, agitando y calentando las mezclas de reacción en un baño de aceite mantenido a 220-230 °C durante aproximadamente 3 horas (hasta que la destilación de metanol prácticamente se había detenido). Después de esto, la temperatura del baño se redujo hasta aproximadamente 160 °C, y las mezclas de reacción se agitaron durante 1 hora bajo vacío usando una bomba capaz de proporcionar un vacío final de 6 mm. Los líquidos prácticamente incoloros, transparentes, viscosos se enfriaron hasta temperatura ambiente y se almacenaron para su uso posterior. Las cantidades de polímeros obtenidos se determinaron de forma proporcional con la pérdida calculada (teórica) de metanol y no más de una pérdida adicional de peso de 4 %. Los polímeros preparados eran líquidos muy viscosos a temperaturas ambiente.

10 Los polímeros resultantes eran copolímeros lineales (Ejemplos 43-47) o copolímeros ramificados (Ejemplos 34-42, 48, y 49). Los copolímeros que comprendían unidades de repetición de fórmula (6) tenían dos o más extremos de las cadenas poliméricas terminadas con grupo hidroxilo.

#### 15 *Ejemplo 50*

Se mezclaron de forma concienzuda en una caja seca, usando una varilla de vidrio, a temperatura ambiente, 10,1 gramos de polímero que comprendía unidades de repetición de fórmula (1), preparado de acuerdo con el Ejemplo 9, 3,0 gramos diisocianato de isofoforona y 0,032 gramos de dilaurato de dibutil estaño. La viscosidad de la solución resultante aumentó de forma gradual. La mezcla de reacción se calentó entonces hasta 130 °C durante 30 min, con agitación ocasional usando una varilla agitadora de vidrio, y se observó formación de polímero transparente, prácticamente incoloro, termoplástico, viscoso. La masa de polímero resultante se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente y solidificó. El polímero de poliuretano resultante que comprendía unidades de repetición de fórmula (1) era un polímero prácticamente transparente rígido con malas propiedades de flujo en frío. A temperaturas por debajo de 15 °C, era quebradizo. El polímero tenía una temperatura de fusión en el intervalo de 90-95 °C y era adecuado para el procesado en estado fundido y extrusión. Después de 4 ciclos de fusión/enfriamiento o se observó deterioro significativo en las propiedades del polímero. El polímero era insoluble en agua y prácticamente insoluble en los disolventes orgánicos habituales tales como hidrocarburos, éteres o alcoholes.

#### 30 *Ejemplo 51*

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 50, salvo porque la cantidad de diisocianato de isofoforona se aumentó hasta 1,78 g. El polímero resultante a temperatura ambiente era un producto termoplástico similar a un adhesivo transparente viscoso con buenas propiedades de adhesión al papel, hojas de aluminio y superficies de baja energía tales como polietileno y polipropileno. El polímero era prácticamente insoluble en agua.

#### 35 *Ejemplo 52*

La síntesis de polímero de poliuretano se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 50, salvo porque se usaron 1,42 g de 1,6-diisocianato de hexametileno en lugar de diisocianato de isofoforona. Se dejó que el polímero caliente resultante se enfriara hasta temperatura ambiente, y se dejó reposar al aire durante 24 horas. El producto obtenido por dicho procedimiento era una espuma flexible. Este era un polímero de poliuretano totalmente curado que comprendía unidades de repetición de fórmula (1), y sus propiedades no cambiaron considerablemente con el tiempo. El polímero de poliuretano era un polímero termoestable prácticamente incoloro (blanquecino), y no se podía volver a procesar con por extrusión en estado fundido. El producto era prácticamente insoluble en agua y en disolventes orgánicos habituales tales como hidrocarburos, éteres o alcoholes.

#### 40 *Ejemplo 53*

45 La síntesis del polímero de poliuretano se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 52, salvo porque se usaron 1,46 g de diisocianato de tolueno (mezcla de isómeros 80:20) en lugar de diisocianato de isofoforona. El producto era una espuma rígida. Este era un polímero de poliuretano totalmente curado que comprendía unidades de repetición de fórmula (1), y sus propiedades no cambiaron considerablemente con el tiempo. El polímero de poliuretano era un polímero termoestable amarillento, que no se podía volver a procesar por extrusión en estado fundido. El producto era prácticamente insoluble en agua y en disolventes orgánicos habituales tales como hidrocarburos, éteres o alcoholes.

#### 50 *Ejemplo 53*

55 La síntesis del polímero de poliuretano se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 52, salvo porque se usaron 2,28 g de 4,4'-metilenobis(fenil isocianato) en lugar de diisocianato de tolileno. El producto era una espuma rígida de propiedades y apariencia similares al producto obtenido en el Ejemplo 52.

*Ejemplo 54*

Se mezclaron concienzudamente en un vial de vidrio colocado en una caja seca 7,02 gramos del polímero terminado en hidroxilo ramificado preparado de acuerdo con el Ejemplo 34, 2,03 gramos de 1,6-diisocianato de hexametileno y 0,03 g de DABCO. Se observó una reacción exotérmica rápida, aumentando la temperatura de la mezcla de reacción rápidamente hasta 95-100 °C. El contenido de la mezcla de reacción solidificó rápidamente (en menos de 4 minutos) hasta un producto transparente, ligeramente pardusco que prácticamente no tenía inclusiones de burbujas de gas. El polímero de poliuretano resultante que comprendía fragmentos de fórmula (6) se enfrió y se extrajo del vial rompiendo el vial. El polímero de poliuretano resultante era un polímero viscoelástico, altamente reticulado con propiedades de memoria. El polímero resultante era insoluble en agua y en disolventes orgánicos habituales tales como hidrocarburos, éteres o alcoholes. El producto era un polímero termoestable y no podía volver a procesarse por extrusión en estado fundido sin deterioro de las propiedades del polímero.

*Ejemplo 55*

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 54, salvo porque se usaron 7,08 g de un polímero terminado en hidroxilo ramificado como material de partida, y se preparó de acuerdo con el Ejemplo 48. El poliuretano resultante era muy similar al polímero obtenido en el Ejemplo 54, salvo porque este era un polímero de aspecto de caucho considerablemente más rígido.

*Ejemplo 56.*

Se disolvieron 5,8 g de deceno-1,2-óxido al 94 % de pureza en 20,8 g de compuesto de fórmula (3) ( $R^3$  = metilo, 99,5 % de pureza, mezcla de isómeros *cis/trans* 51:49). El conjunto se agitó a temperatura ambiente, y se introdujeron 0,08 g de trifluoruro de boro dietil eterato. Se observó una reacción exotérmica. Se agitó el conjunto durante 1 hora, y se dejó que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente. El líquido se analizó por CG-EM y se encontró que contenía una mezcla de isómeros de compuestos de los compuestos de fórmula (7), en la que un  $R^7$  es n-octilo y  $R^8$  es hidrógeno, y  $R^7$  es hidrógeno y  $R^8$  es n-octilo.

*Ejemplos 57-64*

Se repitieron las reacciones del Ejemplo 56 usando diferentes epóxidos, como sigue:

(57) octadeceno-1,2-óxido 8,1 g,

(58) hexadeceno-1,2-óxido 8,2 g,

(59) tetradeceno-1,2-óxido 5,2 g,

(60) dodeceno-1,2-óxido 5,6 g,

(61) hexano-1,2-óxido 4,6 g,

(62) butano-1,2-óxido 4,8 g,

(63) propileno-1,2-óxido 3,6 g,

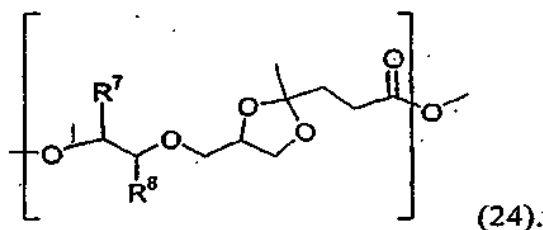
(64) óxido de etileno 2,2 g.

Las reacciones de los Ejemplos 63 y 64 se llevaron a cabo en recipientes de vidrio a presión, mientras que el resto de reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica. Las mezclas de reacción se analizaron por CG-EM y se encontró que contenían compuestos de fórmula (7) con combinaciones de  $R^7$  y  $R^8$  que correspondían a longitudes de cadena de los epóxidos de partida, y el compuesto de fórmula (3) sin reaccionar.

*Ejemplos 65-73*

Se colocaron 10 g de cada una de las mezclas de reacción obtenidas en los Ejemplos 56-64 en matraces de fondo redondo equipados con un agitador magnético, un condensador y una cabeza de destilación con un adaptador conectado a un matraz receptor. Se añadieron a cada uno de los matraces 0,08 g de isopropóxido de titanio (IV) y 0,5 g de trimetilol propano, y se calentaron las soluciones bajo nitrógeno usando un baño de aceite ajustado a 200-220 °C. Después de que la destilación del metanol prácticamente se había detenido (aproximadamente 3 horas), se redujo la temperatura del baño hasta 140-160 °C, y se continuó agitando durante 1 hora bajo vacío usando una bomba capaz de proporcionar un vacío final de 6 mm. Se observó una pérdida de peso que era proporcional a la pérdida teórica de metanol debida a la completa polimerización del hidroxiéster, como se midió por el peso de los productos poliméricos resultantes. Se observó también una pérdida de peso adicional, proporcional a la presencia de impurezas volátiles inertes en los epóxidos de partida usados en los Ejemplos 56-64. Los productos poliméricos resultantes se enfriaron hasta temperatura ambiente, se purgaron con nitrógeno y se almacenaron a temperatura ambiente. Los productos poliméricos eran líquidos muy viscosos incoloros o transparentes o semitransparentes ligeramente amarillentos a temperatura ambiente. Los productos poliméricos eran copolímeros al azar terminados

en hidroxilo ramificados que comprendían unidades de repetición de fórmula (6) y unidades de repetición de fórmula (24):



5 Se encontró que los compuestos terminados en hidroxilo copoliméricos preparados en este ejemplo eran adecuados para la preparación de poliuretanos rígidos y flexibles en condiciones sustancialmente similares a las descritas en los Ejemplos 50-55.

#### Ejemplo 74

La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 56, salvo porque el epóxido usado fue 10,2 g de un aceite de soja epoxidado (Vicoflex® 7170, Arkema).

#### 10 Ejemplo 75

Se mezclaron 506,2 gramos de un aceite de soja totalmente epoxidado (marca Vicoflex 7170, Arkema) con 1 l de solución metanólica anhidra que contenía 2,1 g de metóxido sódico, y la mezcla resultante se agitó magnéticamente a temperatura ambiente (18 °C) durante 6 horas. La progresión de la trans-esterificación en el tiempo se siguió por cromatografía de gases. Después de que la reacción de trans-esterificación terminó sustancialmente, la mezcla de reacción se neutralizó mediante la adición de 12,8 gramos de dihidrogenofosfato potásico anhidro finamente dividido, seguido por una agitación adicional durante la noche (12 horas). La mezcla resultante se filtró y el metanol se evaporó a presión reducida usando un evaporador rotatorio con un baño de agua ajustado a 40 °C. El aceite resultante se disolvió en 1 l de hexanos, se filtró y los hexanos se eliminaron a presión reducida usando un evaporador rotatorio. Se obtuvo de este modo un producto transparente claro con un débil olor oleoso (485 g) y se analizó por CG-EM. Cuando se usó un procedimiento de integración TIC, se encontró que el aceite contenía aproximadamente 9 % de hexadecanoato de metilo, 5 % de octadecanoato de metilo, 42 % de 9,10-epoxi-9-octadecenoato de metilo, 40 % de isómeros de 9,10,-12,13-bisepoxi-9,12-octadecenoato de metilo y pequeñas cantidades de los ésteres de otros ácidos grasos saturados e insaturados epoxidados.

#### Ejemplo 76

25 La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 56, salvo porque el epóxido usado fue 8,2 g de la mezcla de ésteres de ácidos grasos insaturados epoxidados preparada de acuerdo con el Ejemplo 75. La mezcla de reacción se analizó por CG-EM y se encontró que comprendía productos de reacción que tenían las fórmulas (9), (10a), (10b), compuesto de fórmula (3) sin reaccionar y los ésteres metílicos de los ácidos hexadecanoico y octadecanoico en cantidades adecuadas a sus cantidades en el material de partida.

#### 30 Ejemplo 77

Se sometieron a trans-esterificación 0,4 g del producto de la mezcla de reacción obtenida en el Ejemplo 74 disolviendo la misma en 4 ml de metanol que contenía 0,5 % de metóxido sódico, y se agitó el conjunto durante 4 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se neutralizó agitando con 0,32 g de dihidrogenofosfato potásico anhidro en polvo durante 1 hora, se filtró y se analizó por CG-EM. Se encontró que la mezcla producto era prácticamente idéntica a la obtenida en el Ejemplo 76.

#### Ejemplos 78-79

40 Se trataron 10 g de una de las mezclas de productos de reacción obtenidas en los Ejemplos 74 o 76 de acuerdo con las condiciones de los Ejemplos 65-73. El producto resultante era un copolímero reticulado que contenía unidades de repetición de fórmula (1) y fragmentos derivados de los derivados de éster de ácido graso modificado de fórmulas (9), (10a) y (10b). Los polímeros resultantes eran elastómeros termoestables similares a caucho transparentes con una moderada decoloración amarillo-naranja. Los polímeros eran prácticamente insolubles en agua, acetona, metiltilcetona, hidrocarburos, éteres y ésteres.

45 Se despolimerizaron aproximadamente 0,2 g de cada uno de los polímeros obtenidos en este Ejemplo por tratamiento de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 77. El análisis por CG-EM de la mezcla resultante de los productos despolimerizados mostró que la mezcla tenía una composición sustancialmente similar a la observada en los Ejemplos 76 y 77, con la excepción de que el contenido de ésteres metílicos de los ácidos hexadecanoico y octadecanoico, que era menor de 2 %.

*Ejemplo 80*

(a) La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 74 con un aumento de escala de 5,4.

5 Se añadió fluoruro sódico en polvo (1 g) para neutralizar el catalizador y se agitó el conjunto durante 18 horas a temperatura ambiente y se filtró. Se destiló el exceso del compuesto (3) a presión reducida, dando aproximadamente 61 g de un aducto de triglicérido modificado que tenía aproximadamente 4,6 grupos hidroxilo por molécula de triglicérido (un líquido viscoso transparente fluido con una moderada decoloración amarillo-naranja).

10 (b) Se mezclaron concienzudamente 20,1 gramos de este producto con 3,2 gramos de 1,6-diisocianato de hexametileno y 50 mg de dilaurato de dibutil estaño, y la mezcla se curó durante 1 hora a 105 °C. El polímero de poliuretano resultante era una espuma amarilla, totalmente curada, blanda, flexible de célula cerrada (polímero termoestable).

*Ejemplo 81*

(a) La síntesis del triglicérido modificado se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 80, salvo porque se omitió la adición de fluoruro sódico. El producto resultante era un aducto parcialmente reticulado con un peso molecular de aproximadamente 4500 Da.

15 (b) Se mezclaron concienzudamente 19,3 gramos de este producto con 1,3 gramos de 1,6-diisocianato de hexametileno y 50 mg de dilaurato de dibutil estaño y la mezcla se curó durante 1 hora a 105 °C. El polímero de poliuretano resultante era una espuma amarilla, totalmente curada, blanda, flexible de célula cerrada (polímero termoestable) con propiedades muy similares a las obtenidas en el Ejemplo 80.

*Ejemplos 82-83.*

20 Las espumas de poliuretano obtenidas en los Ejemplos 80 y 81 se despolimerizaron de acuerdo con el Ejemplo 77. Se encontró que la mezcla producto resultante era sustancialmente similar a la observada en los Ejemplos 76 y 77, con la excepción de la presencia del compuesto de fórmula (3) que estaba presente en los productos de los presentes ejemplos solo en pequeñas cantidades (2-3) %.

*Ejemplo 84*

25 Se disolvieron 5,1 g de copolímero terminado en hidroxilo ramificado preparado de acuerdo con el Ejemplo 36 en 8 g de diisocianato de tolueno (mezcla de isómeros 80:20), y se añadieron 0,02 g de dilaurato de dibutil estaño. El conjunto se calentó con agitación vigorosa hasta 85-90 °C bajo nitrógeno, y el exceso de diisocianato de tolueno se evaporó a presión reducida. El producto polimérico resultante (7,3 g) es polímero ramificado terminado en isocianato (a poliisocianato) que comprendía unidades de repetición de fórmula (6). El producto era un líquido transparente amarillento viscoso.

30

*Ejemplos 85-86*

35 La síntesis de espumas de poliuretano se llevó a cabo de acuerdo con los Ejemplos 80 y 81, salvo porque la síntesis se llevó a cabo con 2,6 g del polímero de poliisocianato obtenido en el Ejemplo 84, en lugar diisocianato de hexametileno. Las espumas de poliuretano resultantes fueron similares en sus propiedades a las espumas obtenidas en los Ejemplos 80 y 81, salvo porque estas eran más rígidas.

*Ejemplos 87-88*

Uno de los siguientes:

(Ejemplo 87) 15,6 gramos del triglicérido modificado preparado de acuerdo con el Ejemplo 80(a), o

40 (Ejemplo 88) 15,1 gramos del aducto de éster graso preparado de acuerdo con el Ejemplo 76, seguido por destilación del exceso de compuesto de fórmula (3), se llevó a reflujo en 100 ml de metanol que contenía 0,05 % de ácido p-toluenosulfónico, para efectuar la reacción de trans-esterificación. La solución se monitorizó por CG-EM para determinar la aparición de levulinato de metilo y 4,4-dimetoxipentanoato de metilo. Después de considerar que la reacción había terminado (aproximadamente 6 horas), se neutralizaron ambas soluciones con 100 mg de bicarbonato sódico, se filtró, y se destiló el metanol a presión reducida, dando una mezcla de ésteres de ácidos grasos modificados con 1-gliceril éter (como líquidos oleosos).

45

Se mezclaron a continuación los aductos de glicerol éter con 0,2 g de isopropilato de titanio y se calentó hasta 95-100 °C bajo un vacío de 6 mm, con agitación, hasta que el contenido se volvió viscoso (aproximadamente 3 horas), dando compuestos de poliéster-poliéter altamente ramificados o reticulados que tenían pesos moleculares de aproximadamente 3,500 Da.

50 Se mezclaron porciones de 5 gramos de cada uno de los polímeros reticulados resultantes con 0,5 ml de metiltilcetona y 0,3 gramos de diisocianato de tolileno, y se añadieron 0,01 g de dilaurato de dibutil estaño. Cada

una de las mezcla se agitó concienzudamente y se colocó en un horno de vacío a 100 °C, se incubó a presión atmosférica durante aproximadamente 15 min, y luego se aplicó vacío usando una bomba capaz de proporcionar un vacío final de 6 mm. Las mezclas de reacción se dejaron entonces a un vacío de 6 mm a 100 °C durante 2 horas, y luego se enfriaron y llevaron a presión atmosférica. Los poliuretanos resultantes eran espumas semirrígidas expandidas con un propulsor con densidad de aproximadamente 0,22 g por cm<sup>3</sup>.

#### Ejemplo 89

Se mezclaron 30 gramos de un polímero de acetato de celulosa con 39,8 % de contenido en acetilo y M<sub>n</sub> de aproximadamente 30 000 (Sigma-Aldrich n.º de catálogo 18,095-5) con 50 gramos del compuesto de fórmula (3) (R<sup>3</sup>=metilo, 99,5 % de pureza, mezcla de isómeros *cis/trans* 51/49), y se añadieron 0,2 gramos de isopropilato de titanio. Se agitó el conjunto y se calentó hasta 160-180 °C durante 6 horas bajo nitrógeno a presión atmosférica y, a continuación, bajo 1 mm de vacío, para eliminar cualquier compuesto de fórmula (3) sin reaccionar. El polímero resultante (42 g) era un polímero de injerto polihidroxilado insoluble en agua con una estructura principal de polímero de celulosa y grupos pendientes que comprendían unidades de repetición de fórmula (6). El polímero era un gel tipo agar transparente prácticamente insoluble en agua.

#### Ejemplo 90

Se eliminaron por destilación a presión reducida de cada una de las mezclas de producto de reacción que comprendían aductos epóxidos preparados en los Ejemplos 56-67 y 76 el exceso de compuesto de hidroxiéster de fórmula (3). Se saponificaron 3,2-3,3 gramos de cada uno de los productos resultantes con 10 ml de hidróxido sódico 1M por agitación vigorosa durante 2 horas a 85-90 °C. Se neutralizó el exceso de base valorando con ácido clorhídrico acuoso hasta pH 8-9, y se diluyeron las soluciones con agua hasta un volumen final de 15 ml. Las soluciones de sales sódicas de los aductos saponificados del compuesto de fórmula (3) con los diversos epóxidos se examinaron para determinar sus propiedades tensioactivas usando una prueba de formación de emulsión de hexano:agua 1:1, y evaluando la estabilidad de dichas emulsiones en presencia de iones calcio y magnesio (en las pruebas de emulsión se usaron concentraciones finales de 1 % de CaCl<sub>2</sub> o 1 % de MgCl<sub>2</sub>). Además, también se ensayaron los compuestos saponificados en pruebas de emulsión de hexano-agua a pH 3, y también se ensayaron los compuestos no saponificados para determinar sus propiedades tensioactivas a pH 7. Todas las pruebas de emulsión se realizaron a temperatura ambiente.

Se encontró que las sales de los compuestos obtenidos por saponificación de los aductos de epóxidos de Ejemplo 76 y de los Ejemplos 56-60 eran buenos tensioactivos capaces de formar y soportar emulsiones hexano-agua estables, y sus propiedades tensioactivas no se vieron afectadas de forma adversa por la presencia de iones calcio o magnesio. A pH ácido, las propiedades de los compuestos del Ejemplo 76 y Ejemplos 56-60 también se encontraron satisfactorias. Se encontró que los compuestos no saponificados de los Ejemplos 56-60 eran emulsionantes de tipo "agua en aceite".

#### Ejemplo 91

Se prepararon composiciones de polímero plastificado y diversas mezclas de los compuestos poliméricos que comprenden fragmentos de fórmula (6) por un procedimiento de mezcla en estado fundido y extrusión, usando uno de los siguientes polímeros:

(a) PVC, polvo de poli(cloruro de vinilo) (M<sub>n</sub> de aproximadamente 55 000, M<sub>w</sub> medio de 97 000, viscosidad inherente 0,92, viscosidad relativa 2,23, suministrador Sigma-Aldrich Company, n.º de catálogo 34,677-2),

(b) PHB, poli(3-hidroxiбутirato), (origen natural, T<sub>m</sub> 172 °C, suministrado por Sigma-Aldrich n.º de catálogo 36,350-2),

(c) AC, un polímero de acetato de celulosa con un contenido en acetilo de 39,8 % y M<sub>n</sub> de aproximadamente 30 000 (Sigma-Aldrich n.º de catálogo 18,095-5),

(d) PLA (L-polilactida, viscosidad inherente 0,90-1,20, M<sub>w</sub> medio 10 000-150 000, T<sub>g</sub> 48,5 °C, suministrado por Sigma-Aldrich Company, n.º de catálogo 53, 117-0).

Se prepararon composiciones plastificadas y mezcladas a una escala de 5 g premezclando los ingredientes en frío. Cada una de las mezclas resultantes se alimentó individualmente a la cámara de una mezcladora-extrusora de doble husillo en miniatura de Daga Microcompounder (Daga Instruments) bajo nitrógeno, con la cámara de mezcla calentada hasta 5-10 °C por encima de la temperatura de fusión del componente con la temperatura de fusión más alta y se ajustó la velocidad del motor a 100 rpm. Se mezclaron las muestras durante aproximadamente 5 minutos, y la mezcla resultante se extruyó desde la cámara de mezcla como una varilla flexible (diámetro 3 mm), que se enfrió inmediatamente hasta temperatura ambiente en aire ambiental.

Los plastificantes y las mezclas de polímero se ensayaron a varias concentraciones incluyendo al menos un compuesto de la presente descripción a 5, 10, 25 y 50 % en peso de la composición resultante.

Se recogieron datos de temperatura de transición vítrea (por calorimetría de barrido diferencial) y datos de exudación de plastificante usando muestras plastificadas cortadas de las varillas extrudidas que han mostrado una compatibilidad satisfactoria y niveles aceptablemente bajos de exudación de los componentes de la composición de polímero.

- 5 Se encontró que las mezclas de polímeros que comprendían uno de PHB, PLA y AC eran compatibles en un intervalo amplio de concentraciones preparados en los Ejemplos 26-28, 33, 50, 51, 65-73, 89. Tales mezclas estaban plastificadas de forma significativa, como se muestra por las temperaturas de transición vítrea significativamente reducidas en comparación con PHB, PLA y AC no plastificados. También se encontró que los mismos compuestos tenían una compatibilidad limitada con PVC (hasta 10 %), reduciendo la temperatura de transición vítrea del PVC plastificado aproximadamente en 15-30 °C.

También se encontró que los polímeros de PHB, PLA, AC estaban suficientemente plastificados con compuestos preparados en los Ejemplos 34-49, así como con el compuesto de fórmula (5); (5a), y con el compuesto de fórmula (3) y (4), excepto los casos en los que R<sup>3</sup> era H.

- 15 Entre los compuestos ensayados, el polímero de PVC era el que mejor había plastificado con compuestos preparados de acuerdo con los Ejemplos 80(a), 8,1(a), 57-61, 76 (después de eliminar el exceso de compuesto 3 por destilación), compuestos de fórmula 5a, y compuestos de fórmula (3) y (4), en los que R<sup>3</sup> y R<sup>6</sup> eran ambos alquilos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> lineales o ramificados.

#### *Ejemplo 92*

- 20 Se agitaron a temperatura ambiente en 15 ml de etanol absoluto que contenía 0,5 % de etóxido sódico hasta que se observó disolución completa (aproximadamente 5 horas) 2,1 gramos del polímero de poliuretano que comprendía unidades de repetición de fórmula (6) obtenido en el Ejemplo 52. La solución resultante se neutralizó agitando durante 1 hora con dihidrogenofosfato potásico en polvo y se eliminó el etanol por destilación a presión reducida. El residuo se disolvió en éter terc-butil metílico y se filtró. El filtrado se analizó por CG-EM y se encontró que contenía compuesto de fórmula (3) al 95 % de pureza (R<sup>3</sup>=Et, mezcla de isómeros *cis/trans*). Se evaporó a presión reducida el éter terc-butil metílico proporcionando aproximadamente 1,52 g del compuesto de fórmula (3) puro.

#### *Ejemplo 93*

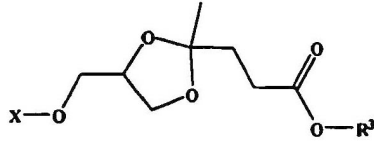
La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 92, salvo porque el polímero de poliuretano eran 2,3 gramos del polímero preparado en el Ejemplo 54, y se usó n-butanol con 0,3 % de n-butóxido sódico. El monómero puro resultante (1,78 g) era un compuesto de fórmula (3) al 97 % de pureza (R<sup>3</sup>=n-Bu, mezcla de isómeros *cis/trans*).

- 30 Se han descrito una serie de realizaciones de la descripción.



REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la fórmula:



5 o una sal del mismo,

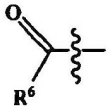
en la que  $R^3$  es hidrógeno; metilo; alquilo lineal, ramificado o cíclico; alquenilo lineal, ramificado o cíclico; arilo; aralquilo; y alquiloxialquilo; y

X se selecciona de una estructura que corresponde a:

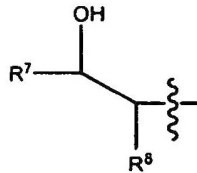
(a) hidrógeno;

10

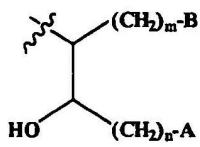
(b)



(c)

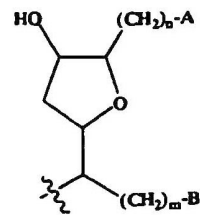


(d)

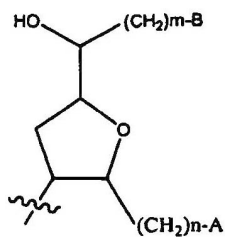


15

(e)

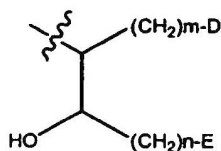


(f)



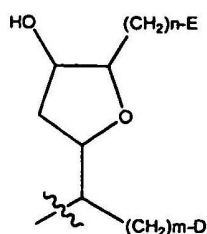
o, en la que  $R^3$  es hidrógeno, X también puede seleccionarse de

(g)

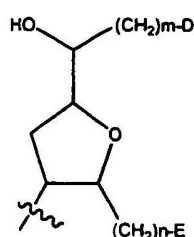


5

(h)



(i)



10

en la que  $R^6$  se selecciona de hidrógeno; alquilo lineal, ramificado o cíclico; alqueno lineal, ramificado o cíclico; arilo; aralquilo; oxoalquilo; y alquiloalquilo;

uno de  $R^7$  o  $R^8$  es hidrógeno y el otro es un alquilo  $C_1-C_{30}$  lineal;

uno de A o B es hidrógeno y el otro es un éster;

m y n son, de forma independiente, números enteros de 0 a 20, tal que la suma de  $m+n = 8$  a 21; y

uno de D o E es hidrógeno y el otro es carboxilo.

15

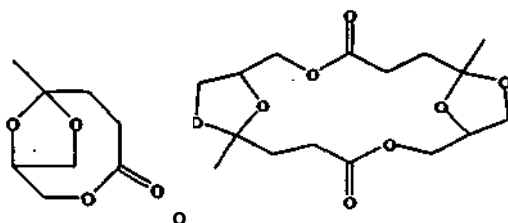
2. Un compuesto de la reivindicación 1, en el que el resto oximetileno sustituido unido al anillo dioxolano está fundamentalmente en la configuración *cis* respecto a la configuración de la cadena lateral que tiene el grupo carboxilo.

20

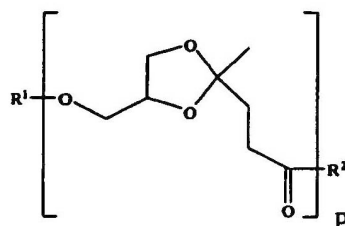
3. Un compuesto de la reivindicación 1, en el que el resto oximetileno sustituido unido al anillo dioxolano está fundamentalmente en la configuración *trans* respecto a la configuración de la cadena lateral que tiene el grupo carboxilo.

4. Un compuesto de la reivindicación 1, en el que  $R^3$  es hidrógeno.

5. Un compuesto de la reivindicación 4, en el que el compuesto es una sal alcalina, alcalino-térrea, de amonio o de amina.
6. Un compuesto de la reivindicación 5, en el que X denota (c), (g), (h) o (i).
7. Una amida formada por amidación de un compuesto de la reivindicación 1 en el que X denota (c), (g), (h) o (i) o en el que R<sup>3</sup> es distinto de H y X denota (d), (e) o (f), con una alquilamina primaria o secundaria o un aminoalcohol.
8. Un compuesto que tiene una fórmula:



9. Un procedimiento de preparación de un compuesto que tiene la fórmula:



- 10 en la que

R<sup>1</sup> es hidrógeno, el átomo de carbono carboxílico de un fragmento levulinato, o un derivado de  $\gamma$ -valerolactona;

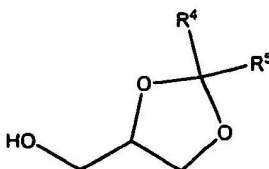
R<sup>2</sup> es hidroxilo, un átomo de oxígeno de glicerol, un átomo de oxígeno de un fragmento de glicerol esterificado, un átomo de oxígeno de un fragmento de diglicerilo, o un fragmento de acroleína; y

p es un número entero de 1 a 100;

- 15 comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar

a. glicerol; o

b. un compuesto que tiene la fórmula:



en la que

- 20 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno; alquilo lineal, ramificado o cíclico; alquenilo lineal, ramificado o cíclico; arilo y arilalquilo; o

c. un mono-, di- o tri-éster de glicerol con un ácido alcanoico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado; o

d. una mezcla de glicerol y un mono-, di- o tri-éster de glicerol con un ácido alcanoico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado; o

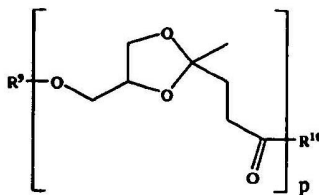
e. un éster monolevulinato de glicerol;

- 25 con un derivado levulínico en presencia de un catalizador ácido y en condicione suficientes para eliminar el agua de la mezcla de reacción.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el derivado levulínico comprende un ácido levulínico, éster

levulínico, angelica lactona, o un dialquil cetal de éster levulínico, o una mezcla de dos o más de los mismos.

11. Un procedimiento de preparación de un compuesto de la reivindicación 1, en el que X es la estructura (a) o (b), comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula:



5 en la que:

$R^9$  es hidrógeno o un resto carboxilo;

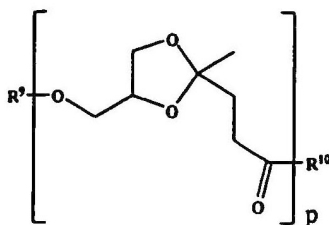
$R^{10}$  es  $OR^{11}$  o  $N(R^{12})_2$ ;

$R^{11}$  y  $R^{12}$  son, de forma independiente, hidrógeno, o un alquilo lineal, ramificado o cíclico; y

p es un número entero;

10 con un alcohol monohidroxilado o un éster carboxílico en presencia de un catalizador base.

12. Un procedimiento de preparación de un compuesto de la reivindicación 8, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula:



en la que:

15  $R^9$  es hidrógeno o un resto carboxilo;

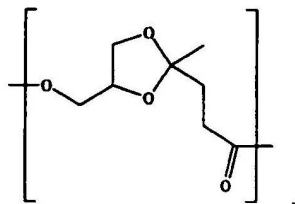
$R^{10}$  es  $OR^{11}$  o  $N(R^{12})_2$ ;

$R^{11}$  y  $R^{12}$  son, de forma independiente, hidrógeno, o un alquilo lineal, ramificado o cíclico; y

p es un número entero;

en presencia de un catalizador de trans-esterificación para formar el compuesto.

20 13. Un polímero que comprende una unidad que tiene la fórmula:



14. El polímero de la reivindicación 13, en el que el polímero comprende un poliuretano.

15. El polímero de la reivindicación 13, en el que el polímero comprende además unidades derivadas de un compuesto de la reivindicación 1, en el que X se selecciona de estructuras (c), (d), (e) o (f).

25 16. Una composición de polímero plastificado que comprende:

a) un polímero base; y

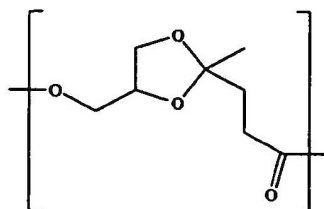
b) un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 y 13.

**17.** La composición de polímero plastificado de la reivindicación 16, en la que el polímero base comprende polímero de cloruro de vinilo, polímero de poli(3-hidroxiacanoato), polímero de poli(lactato) o polímero de polisacárido.

5 **18.** La composición de polímero plastificado de la reivindicación 17, que comprende un compuesto de la reivindicación 1 en el que X es (a) o (b).

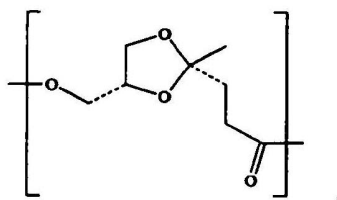
**19.** Una formulación desengrasante, una formulación diluyente de pintura, una formulación de decapante, una formulación de adhesivo, una formulación de pintura de látex, o una formulación de revestimiento que comprende uno o más compuestos de la reivindicación 1, en los que X es la estructura (a) o (b), o uno o más compuestos de la reivindicación 8.

10 **20.** Un procedimiento de preparación de un polímero que comprende una o más unidades de repetición que tienen la estructura:



comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar uno o más compuestos de la reivindicación 1 en los que X es la estructura (a) o (b), en presencia de un catalizador de policondensación para formar un polímero.

15 **21.** Un procedimiento de preparación de un polímero que comprende una o más unidades de repetición que comprenden:



comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar uno o más de los compuestos de la reivindicación 8 o una mezcla de los mismos en condiciones de polimerización por apertura de anillo para formar un polímero.

20 **22.** Un procedimiento de preparación de un compuesto de la reivindicación 1 en el que X es la estructura (c), (d), (e) o (f), comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar un compuesto de la reivindicación 1, en el que X es la estructura (a), con un compuesto que comprende un epóxido de cualquiera de una -olefina normal o un éster de ácido graso insaturado en presencia de un catalizador ácido para formar el compuesto de la reivindicación 1, en el que X es la estructura (c), (d), (e), o (f).

25 **23.** El procedimiento de la reivindicación 22 en el que el compuesto en el que X es la estructura (a) se proporciona en un exceso molar de 2-20 sobre el epóxido de cualquiera de una -olefina normal o un éster de ácido graso insaturado.

**24.** El procedimiento de la reivindicación 22 que comprende además saponificar el producto de la reacción con la sal de metal alcalino o alcalino-térreo.

30 **25.** Una formulación que comprende un compuesto de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en la que la formulación es una composición de limpieza, una composición lavavajillas, una composición para el lavado de la colada, una composición cosmética, una composición para el cuidado personal o una composición desengrasante.