

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 599**

51 Int. Cl.:

B01J 23/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)
C07D 303/00 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2009 E 09703724 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2234716**

54 Título: **Catalizadores para la esterificación de sojatos epoxidados y métodos de uso de los mismos**

30 Prioridad:

24.01.2008 US 23182

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

13.01.2014

73 Titular/es:

**POLYONE CORPORATION (100.0%)
33587 WALKER ROAD
AVON LAKE, OH 44012, US**

72 Inventor/es:

**GENG, KEBIN y
AVAKIAN, ROGER W.**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 437 599 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

Catalizadores para la esterificación de sojatos epoxidados y métodos de uso de los mismos

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere al uso de dos catalizadores diferentes para fomentar una reacción de transesterificación de un sojato epoxidado con un diol para formar un diéster de sojato epoxidado.

10 **Antecedentes de la invención**

Los plastificantes a partir de materias primas del petróleo y otras fuentes sintéticas han sido dominantes en la industria desde la mitad del siglo veinte tras la polimerización de cloruro de vinilo y una necesidad de hacer que ese poli(cloruro de vinilo) sea flexible. Los plastificantes de ftalato han sido los más prevalentes.

15 En los últimos años se han explorado plastificantes de fuentes biológicas, renovables, debido a preocupaciones con respecto a la disponibilidad de las materias primas del petróleo, el coste y preocupaciones de salud afirmadas.

20 La patente estadounidense n.º 6.797.753 (Benecke *et al.*) enseña la preparación de varios diésteres epoxidados a partir de ácidos grasos, incluyendo disojato de propilenglicol epoxidado. El método usado por Benecke *et al.* comienza con una reacción de esterificación seguida por una epoxidación. Esto es una vía de reacción complicada, debido al uso de oxidantes fuertes durante la epoxidación y a la generación de corrientes de desecho tras la epoxidación que requieren atención medioambiental.

25 El documento GB-A-2 045 762 da a conocer la preparación de un ester haciendo reaccionar un anhídrido de ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un compuesto de organotitanio como catalizador de esterificación y con la adición de un hidróxido de metal alcalino. El documento EP-A-0 553 400 da a conocer la preparación de mono y diésteres de aceite de semilla de soja epoxidados haciendo reaccionar aceite de semilla de soja epoxidado con glicerol en presencia de hidróxido de potasio disuelto en metanol.

30 **Sumario de la invención**

Lo que la técnica necesita es un método de preparación de diésteres de sojato epoxidado a partir de materias primas renovables, que se producen de manera natural, de una manera que conserve los restos epoxi altamente reactivos del diéster resultante.

35 No se ha encontrado que el método de preparación de Benecke *et al.* que implica la epoxidación tras la esterificación sea adecuado para la síntesis personalizada a pequeña escala de plastificantes, que necesita evitar establecer una instalación de reacción a gran escala equipada para tratar con oxidantes fuertes como reactivos y corrientes de desechos complicadas desde el punto de vista del medio ambiente.

40 La presente invención soluciona el problema de la técnica comenzando con un sojato epoxidado y fomentando una reacción de transesterificación mediante el uso de una combinación de catalizadores que da como resultado una excelente retención de grupos epoxi intactos en el diéster de sojato epoxidado resultante.

45 Comenzando con un sojato epoxidado disponible comercialmente, preparado en una instalación grande dedicada a manipular los oxidantes y las corrientes de desechos mencionados anteriormente, puede procederse entonces a una reacción de transesterificación en una instalación mucho menos complicada, quizás incluso una asociada con compuestos químicos que se preparan con el diéster de sojato epoxidado resultante.

50 Un aspecto de la presente invención es un sistema de catalizadores para fomentar la reacción de un sojato epoxidado con un poliol para preparar un diéster de sojato epoxidado, que comprende: (a) un catalizador primario que comprende un hidróxido metálico y (b) un catalizador secundario que comprende un titanato.

55 Opcionalmente, pero preferiblemente, el catalizador primario también comprende un monool como disolvente para el hidróxido metálico si este último está en forma sólida.

60 Otro aspecto de la presente invención es un método de uso del sistema de catalizadores descrito anteriormente, que comprende las etapas de (a) mezclar sojato epoxidado con un poliol y el catalizador primario y (b) introducir en la mezcla de la etapa (a) el catalizador secundario para preparar un diéster de sojato epoxidado.

Sorprendentemente, la eficacia de la reacción puede ser de hasta el 96% y el rendimiento del diéster deseado puede ser de hasta el 80%.

65 También de manera inesperada, el uso únicamente de hidróxido metálico tan sólo proporciona el 42% de diéster deseado, mientras que el uso únicamente del titanato proporciona una cantidad minúscula del 4% de diéster.

Una ventaja de la presente invención es que la combinación de catalizadores, sirviendo el hidróxido metálico como catalizador primario y sirviendo el titanato como catalizador secundario da como resultado, de manera inesperada, un diéster de sojato epoxidado con alto rendimiento en el que los grupos epoxi de la molécula de plastificante permanecen intactos. Los grupos epoxi sobreviven a la reacción de transesterificación, lo cual es inesperado en comparación con la divulgación de Benecke *et al.* que requiere que la epoxidación siga a la esterificación.

A continuación se explicarán otras características y ventajas de la invención.

10 Realizaciones de la invención

Reactivos

Sojatos epoxidados

Cualquier sojato epoxidado bioderivado es un candidato adecuado para su uso en la presente invención. Se entiende que "sojato" es un resto carboxilato que se refiere a cualquier mezcla que se produce de manera natural o posteriormente refinada de ácidos grasos y sus ésteres, en la que los ácidos grasos incluyen ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y similares. La epoxidación de tales ésteres de ácidos grasos, tales como sojato de metilo, genera normalmente un grupo epoxi, también denominado grupo glicidilo o anillo oxirano, que sustituye a un doble enlace en la estructura principal del ácido graso.

Con frecuencia, la materia prima bioderivada para preparar sojatos epoxidados bioderivados es aceite de semilla de soja epoxidado (ESO), un producto comercial conocido de origen biológico. Varios de sus monoésteres posibles también están disponibles comercialmente. Los ejemplos no limitativos de sojatos epoxidados incluyen sojato de metilo epoxidado, sojato de etilo epoxidado, sojato de butilo epoxidado, sojato de octilo epoxidado y combinaciones de los mismos. De éstos se prefiere sojato de metilo epoxidado (n.º de CAS 68082-35-9) porque la reacción de transesterificación con un poliol favorece al sojato de metilo con respecto a moléculas de éster con cadenas hidrocarbonadas más largas.

El sojato epoxidado puede adquirirse comercialmente o prepararse a partir de la reacción de aceite de semilla de soja epoxidado con un alcohol tal como metanol en presencia de un hidróxido metálico como catalizador a una temperatura de entre 23°C- 45°C y una presión de 1 atmósfera (ambiente) y una humedad relativa del 50% durante aproximadamente 36 horas usando un recipiente de reacción de matraz de fondo redondo. Otra descripción de la síntesis de sojato de metilo epoxidado puede encontrarse en Miyagowa *et al.*, "Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 1 Anhydride-Cured Epoxy" *Macromol. Mater. Eng.* 2004, 289, 629-635.

Una fuente comercial de sojatos epoxidados es el sojato de metilo epoxidado de la marca Vikoflex® 7010 de Arkema de Filadelfia, PA.

El sojato epoxidado, para ser útil en la presente invención, debe tener desde 0,5 hasta 4 grupos epoxi por molécula. Esta cantidad es el punto inicial y el punto de terminación ideal del contenido en epoxi en el diéster de sojato epoxidado resultante. Por tanto, tanto si se adquiere de fuentes comerciales como si se prepara un precursor, los grupos epoxi son importantes para la terminación de una reacción satisfactoria en presencia de los catalizadores.

Poliol

Cualquier poliol bioderivado es un candidato adecuado para su uso en la presente invención. Ejemplos no limitativos de polioles son propanodiolos, butanodiolos, hexanodiolos y combinaciones de los mismos. Se prefieren dioles porque generalmente muestran una mejor permanencia, mejor capacidad de plastificación y menos volatilidad con poli(haluros de vinilo) que otros polioles. De los dioles preferidos, los propilenglicoles, también conocidos como propanodiolos, son los más preferidos, debido a un equilibrio de coste frente a rendimiento.

La densidad de grupos epoxi por molécula del diéster de sojato epoxidado resultante también puede ser un factor en la selección del poliol. La reacción de un poliol con dos de los mismos o diferentes sojatos epoxidados crea una estructura A-B-A/C, en la que A/C indica que el poliol B reacciona o bien con otro sojato A o bien con un sojato C diferente. Siendo todo lo demás constante, la longitud de la cadena de carbono del poliol afectará a la densidad de los grupos epoxi por molécula.

Para demostrar la eficacia del método de la presente invención, se usó 1,3-propanodiol (n.º de CAS 504-63-2).

Una fuente comercial de 1,3-propanodiol es propanodiol de la marca Fluka de Aldrich Chemicals.

CatalizadoresCatalizador primario

5 Cualquier hidróxido metálico es un candidato adecuado para su uso como catalizador primario en la presente invención. Ejemplos no limitativos de hidróxidos metálicos incluyen hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. De éstos, el hidróxido de sodio, potasio, calcio y magnesio son los más comunes, y el hidróxido de potasio se prefiere más como catalizador primario para esta reacción debido a su solubilidad y actividad catalítica superiores a las de otros hidróxidos metálicos.

10 El hidróxido de potasio es un producto químico disponible de cualquiera de varias fuentes, incluyendo Sigma-Aldrich. Si se obtiene en forma de copos, puede usarse metanol para disolver los copos antes de la introducción en el recipiente de reacción. De todos los hidróxidos metálicos, el hidróxido de potasio tiene la mayor solubilidad en metanol.

15 La dilución de copos de KOH en metanol puede generar una disolución que oscila entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 30, y preferiblemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 15 por ciento de KOH en metanol.

Catalizador secundario

20 Cualquier catalizador de titanio es un candidato como catalizador secundario en la presente invención. Los ejemplos no limitativos de catalizadores a base de titanio incluyen tales como titanato de 2-etilhexilo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de tetrakis-2-etilhexilo y combinaciones de los mismos. De estos candidatos, se prefiere titanato tetrakis-2-etilhexilo (n.º de CAS 1070-10-6) debido a su equilibrio de actividad catalítica y robustez frente a los efectos de hidrólisis en presencia de humedad atmosférica que conduce a la inactividad.

30 Los experimentos hasta ahora han mostrado que aunque titanatos de estructura más sencilla tales como titanato de tetraisopropilo pueden catalizar la reacción para generar rendimientos de diéster minoritarios, teniendo que realizar más trabajo hacia la optimización de la reacción, los titanatos de estructura más complicada tales como titanato de tetrakis-2-etilhexilo ya pueden producir rendimientos comercialmente prácticos. Por tanto, un experto habitual en la técnica puede seleccionar sin experimentación excesiva de diversos titanatos, o combinaciones de los mismos, para su uso como catalizador secundario en la presente invención.

35 La tabla 1 muestra intervalos aceptables, deseables y preferidos de los reactivos y catalizadores y disolvente opcional, expresados en moles.

| Tabla 1 | | | |
|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|
| Componentes (moles) | | | |
| Componente | Aceptable | Deseable | Preferido |
| Sojato epoxidado | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Poliol | 0,2-0,5 | 0,35-0,45 | 0,40-0,45 |
| Hidróxido metálico | 0,01-0,02 | 0,01-0,02 | 0,01-0,02 |
| Titanato | 0,007-0,015 | 0,007-0,015 | 0,007-0,015 |
| Disolvente alcohólico opcional | 0-0,22 | 0-0,22 | 0-0,22 |

Procesamiento

40 La preparación de los diésteres de sojato epoxidado en presencia de los catalizadores se produce en un recipiente de reacción con agitación magnética calentado hasta una temperatura de desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 80°C, y preferiblemente desde aproximadamente 65°C hasta aproximadamente 75°C durante aproximadamente 18-22 horas mientras se somete a mezclado vigoroso usando el agitador magnético. También se requiere protección con nitrógeno debido al catalizador de titanato.

50 El orden de adición de los componentes comienza con los dos reactivos y el catalizador primario, agitando durante aproximadamente 30 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, seguido por la adición del catalizador secundario y agitación adicional bajo una atmósfera de nitrógeno durante varias horas.

Un líquido muy viscoso es el producto de reacción, tal como se esperaría para que un diéster de sojato epoxidado sea útil como plastificante. El líquido puede solidificarse si se deja reposar durante la noche.

55 El recipiente de reacción puede ser desde tan convencional como un recipiente de cristal de laboratorio tal como un vaso de precipitados con un agitador magnético sobre una placa calefactora de mezclado hasta tan especializado como un matraz de fondo redondo de tres bocas con un agitador mecánico sobre una camisa de calentamiento o

equivalentes comercialmente ajustados a escala de los mismos. El aumento a escala desde una reacción en una mesa de laboratorio hasta la producción comercial es un proceso con el que están familiarizados los expertos habituales en la técnica sin requerirse experimentación excesiva. El aumento a escala puede pasar desde un procesamiento discontinuo hasta un procesamiento continuo.

5

Utilidad de la invención

La utilidad de la combinación de catalizadores resulta evidente a partir de la capacidad para producir diésteres de sojato epoxidado con grupos epoxi intactos y un rendimiento de diésteres de hasta el 80% con un contenido en sojato epoxidado residual inferior al 5%. Este logro es realmente inesperado en la técnica porque (a) es poco probable que los grupos epoxi sobrevivan a reacciones de transesterificación en condiciones forzadas que usan normalmente bases fuertes para alcanzar una alta tasa de conversión, atacando por tanto al grupo epoxi y (b) es poco probable que la transesterificación desde un monosojato hasta un disojato proporcione más del 50% de disojato porque la transesterificación es una reacción de equilibrio entre reactivos, el monosojato, y el disojato, especialmente a las razones molares identificadas en la tabla 1 anterior.

15

Ninguno de los catalizadores solos puede alcanzar tales resultados, tal como notifican los siguientes ejemplos.

20

La utilidad de un diéster de sojato epoxidado con grupos epoxi intactos es, en primer lugar y ante todo, como plastificante bioderivado para cualquier matriz termoestable o termoplástica rígida que se necesita hacer más flexible. Cualquier uso convencional de un plastificante de ftalato actualmente es un uso candidato para los diésteres de sojato epoxidado preparados usando el método de la presente invención, basándose en la combinación de catalizadores de la presente invención.

25

Los plastificantes se usan con la mayor frecuencia con termoplásticos rígidos tales como poli(cloruro de vinilo) para producir compuestos de poli(cloruro de vinilo) sólidos pero flexibles o para producir plastisoles líquidos viscosos de resinas dispersadas de poli(cloruro de vinilo).

30

Actualmente se prefiere como plastificante bioderivado el disojato de propanodiol epoxidado que surge de la reacción según la presente invención de sojato de metilo epoxidado y propanodiol.

Ejemplos

35

Ejemplos comparativos A y B y ejemplos 1-3

La tabla 2 muestra los componentes y sus fuentes. La tabla 3 muestra las fórmulas, la preparación y las propiedades resultantes.

40

Se usó cromatografía de exclusión molecular (CEM) para determinar las cantidades de sojato de metilo epoxidado residual, el rendimiento de monoéster y el rendimiento de diéster. Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN) para determinar la naturaleza intacta de los grupos epoxi tras la reacción.

| Tabla 2 Componentes | | |
|---|---|---|
| Nombre del componente | Fuente comercial | Otra información |
| Sojato de metilo epoxidado ("EMS de laboratorio") Reactivo de sojato | Preparado en el laboratorio según el procedimiento descrito anteriormente en el párrafo [00020] | |
| Sojato de metilo epoxidado ("EMS Vikoflex") Reactivo de sojato | Vikoflex [®] 7010 de Arkema de Filadelfia, PA | n.º CAS 68082-35-9; n.º de lote ASCAP101V |
| 1,3-propanodiol ("1,3-diol") Reactivo de polioli | 1,3-diol Fluka [®] de Aldrich de Milwaukee, WI | n.º CAS 504-63-2; ≥99% (CG) |
| Hidróxido de potasio (KOH) Catalizador primario | Aldrich | Copos que necesitan MeOH |
| Ortotitanato de tetrakis(2-etilhexilo) ("titanato") Catalizador secundario | TYZOR [®] TOT de DuPont de Wilmington, DE | n.º CAS 1070-10-6; n.º de lote 304; 95%~99% |
| Metanol ("MeOH"), disolvente para KOH | Fisher Scientific de Pittsburgh, PA | n.º CAS 67-56-1; n.º de lote 072825; 99,9% |

| Tabla 3 | | | | | |
|---|--|----------------------------------|--|------------------|------------------|
| Fórmulas, preparación y propiedades | | | | | |
| Nombre de componente (cantidades en moles) | Ejemplo comparativo A | Ejemplo comparativo B | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
| EMS de laboratorio | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | |
| EMS Vikoflex® 7010 | | | | | 1,0 |
| 1,3-diol | 0,4218 | 0,4218 | 0,4219 | 0,4304 | 0,4270 |
| KOH | 0,01693 | | 0,0185 | 0,0195 | 0,0211 |
| Titanato | | 0,0090 | 0,0073 | 0,0091 | 0,0149 |
| MeOH | 0,1743 | | 0,1906 | 0,2010 | 0,2173 |
| Equipo de mezclado | Con agitación magnética en un matraz de fondo redondo de 25 ml sobre una placa de agitación/calefactora de Corning | | | | |
| Temp. de mezclado | 65°C | 65°C | 65°C | 75°C | 65°C |
| Duración de mezclado | 20 horas | | | | |
| Velocidad de mezclado | Ajustar la placa de agitación/calefactora de Corning (6" x 5") a "8" (agitación vigorosa) | | | | |
| Protección con N ₂ | No | Sí | Sí | Sí | Sí |
| Orden de adición de los componentes | EMS + 1,3-diol, después KOH/MeOH | EMS + 1,3-diol, después titanato | EMS + 1,3-diol, después KOH/MeOH, añadiendo en último lugar Titanato tras agitar durante 30 min. bajo N ₂ . | | |
| Forma del producto tras el mezclado | Líquido viscoso | Líquido poco viscoso | Líquido muy viscoso, se vuelve sólido tras reposar durante la noche | | |
| EMS residual, % | 32,5 | 88,9 | 14,5 | 4,1 | 19,1 |
| Rendimiento de monoéster (%) | 22,1 | 5,3 | 6,6 | 2,3 | 16,4 |
| Rendimiento de diéster (%) | 41,7 | 4,2 | 72,3 | 80,8 | 58,6 |
| Grupos epoxi intactos | Sí, con observación de gráficos de ¹³ C-RMN que muestran que se conservan casi todos los grupos epoxi de partida. | | | | |

5 La comparación de los rendimientos de diéster muestra el valor considerable de la presente invención. Sólo tanto KOH como titanato como sistema de catalizadores combinados proporciona porcentajes aceptables de diéster. La razón del rendimiento de diéster con respecto a monoéster fue excelente para el ejemplo 1 e inesperadamente espectacular para el ejemplo 2. La cantidad minúscula de sojato epoxidado residual del ejemplo 2 en combinación con el rendimiento de diéster del 80% fue totalmente inesperada. La reacción a 75°C contribuyó a este resultado.

La invención no se limita a las realizaciones anteriores. A continuación se presentan las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un diéster de sojato epoxidado mediante el uso de un sistema de catalizadores que comprende un catalizador primario que comprende un hidróxido metálico y un catalizador secundario que comprende un titanato, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 5 (a) mezclar sojato epoxidado con un poliol y el catalizador primario y
- 10 (b) introducir en la mezcla de la etapa (a) el catalizador secundario para preparar el diéster de sojato epoxidado.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el sojato epoxidado se selecciona del grupo que consiste en sojato de metilo epoxidado, sojato de etilo epoxidado, sojato de butilo epoxidado, sojato de octilo epoxidado, y combinaciones de los mismos.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el sojato epoxidado tiene desde 0,5 hasta 4 grupos epoxi por molécula.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el poliol se selecciona del grupo que consiste en propanodiol, butanodiol, hexanodiol y combinaciones de los mismos.
- 20 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el sojato epoxidado es sojato de metilo epoxidado y el poliol es propanodiol y en el que el producto de reacción resultante es disojato de propanodiol epoxidado.
- 25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la razón molar del poliol, el hidróxido metálico, el titanato, y el disolvente alcohólico opcional con respecto al sojato epoxidado oscila según la siguiente tabla:
- | | | |
|----|--------------------------------|-------------|
| 30 | sojato epoxidado | 1,0 |
| | poliol | 0,2-0,5 |
| | hidróxido metálico | 0,01-0,02 |
| 35 | titanato | 0,007-0,015 |
| | disolvente alcohólico opcional | 0-0,22 |
- 40 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el catalizador primario es un hidróxido metálico disuelto en alcohol para su procesamiento adicional.
8. Método según la reivindicación 7, en el que el hidróxido metálico es un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo.
- 45 9. Método según la reivindicación 8, en el que el hidróxido metálico es hidróxido de potasio.
10. Método según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que el catalizador secundario se selecciona del grupo que consiste en titanato de 2-etilhexilo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de tetrakis-2-etilhexilo, y combinaciones de los mismos.
- 50 11. Método según la reivindicación 10, en el que el catalizador secundario es titanato de tetrakis-2-etilhexilo.