

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 565**

51 Int. Cl.:

C07C 323/52 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2010 E 10785467 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2488490**

54 Título: **Nuevo procedimiento de preparación de polioles por tiolización, y productos así obtenidos**

30 Prioridad:

13.10.2009 FR 0957146

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2014

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (100.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CRAMAIL, HENRI;
BOYER, AURÉLIE;
CLOUTET, ERIC y
ALFOS, CARINE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 473 565 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

Nuevo procedimiento de preparación de polioles por tiolización, y productos así obtenidos.

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de polioles, en particular de dioles, así como a los nuevos polioles tales como los que se obtienen.

Existen diferentes enfoques para la síntesis de polímeros a partir de aceites vegetales. La primera, la más extendida, consiste en considerar los triglicéridos como materiales de base, pudiendo estos ser epoxidados y después, por ejemplo, alcoholizados o hidroformilados, con el fin de hacerlos funcionales y polimerizables.

10 Un aceite es una mezcla de triglicéridos (triésteres) formados por condensación de los ácidos grasos y glicerol. El número elevado de tipos de ácidos grasos (hasta 24) presentes en cada cuerpo graso, y las múltiples posibilidades de sus combinaciones con las moléculas de glicerol hacen que los cuerpos grasos sean unas mezclas muy complejas de compuestos cuyas propiedades varían de un aceite a otro. La naturaleza de los triglicéridos puede por lo tanto variar dentro de un mismo aceite.

Los sitios reactivos presentes en un triglicérido son principalmente los dobles enlaces y las funciones éster. La reactividad de los dobles enlaces permite introducir unas funciones hidroxilo, lo que permite así el acceso a monómeros plurihidroxilados. Sin embargo, es imposible obtener unos triglicéridos que tienen unas estructuras y funcionalidades perfectamente definidas.

La síntesis de polioles procedentes de aceite vegetal está bien descrita en la bibliografía, ya que estos últimos constituyen excelentes precursores para la síntesis de polímeros. Estos materiales ganan en popularidad debido al origen natural de los precursores y de las propiedades atractivas aportadas por la estructura y la composición de los aceites vegetales. Los sitios reactivos en todos los cuerpos grasos son las funciones ésteres y los dobles enlaces. Algunos aceites poseen también otros grupos como unos hidróxilos o unos epóxidos.

Los dobles enlaces de estos compuestos no son generalmente lo bastante reactivos para servir como sitios de polimerización radicalaria. Sin embargo, a alta temperatura (330°C), los dobles enlaces pueden migrar a lo largo del esqueleto para formar unos sitios conjugados, lo que facilita las condensaciones de tipo Diels-Alder. Se sintetizaron unos oligómeros por vulcanización de aceites con monocloruro de azufre y se utilizaron como aditivos en la industria de las gomas, por ejemplo. Igualmente, se sintetizaron unos oligómeros por polimerización catiónica en presencia de trifluoruro de boro (Croston *et al.*, J. Amer. Oil Chem. Soc. 1952, 331-333), para unas aplicaciones en formulaciones de tintas. Otras reacciones que hacen intervenir los dobles enlaces, como la polimerización por metátesis, han permitido obtener unos oligómeros (Refvik *et al.*, J. Amer. Oil Chem. Soc. 1999, 76, 93-98) y los materiales que proceden de ello son raramente explotables ya que están muy mal definidos.

Por lo tanto, es necesario controlar mejor la funcionalización de los aceites vegetales.

40 Como ya se ha indicado, la presencia de dobles enlaces sobre el esqueleto permite la introducción de grupos hidroxilos. Esta se puede realizar por oxidación directa de los dobles enlaces, que consiste en hacer pasar una corriente de oxígeno a través del aceite calentado a 135°C (G., Soucek *et al.* "Spectroscopic investigation of blowing process of soybean oil", Surface Coatings International, Part B, Coatings Transactions. 2003, 86: 221-229). El control de la oxidación no es satisfactorio y se forman numerosos subproductos, tales como peróxidos, aldehídos, cetonas, escisiones de cadenas, etc. La única ventaja de estos polioles es su bajo coste y su síntesis realizada en una sola etapa, a pesar de los numerosos tratamientos aplicados al producto final (olores, índice de ácido elevado, color oscuro, etc.).

50 Un catalizador organometálico puede también ser utilizado con el fin de controlar mejor la reacción de oxidación (WO 2006/094227; WO 2007/143135) en presencia de un oxidante.

Unos polioles que poseen unos hidroxilos primarios pueden ser preparados por hidroformilación de las insaturaciones (Guo *et al.*, J. of Polymers and the Environment. 2002, 10: 49-52). Este procedimiento hace intervenir una reacción entre un monóxido de carbono y un dihidrógeno, lo que conlleva la formación de un grupo aldehído que se convierte en hidroxilo por hidrogenación. Los catalizadores a base de rodio generalmente utilizados son muy eficaces (conversiones próximas del 100%) pero también muy costosos. A la inversa, los catalizadores a base de cobalto son baratos pero menos eficaces. La ozonólisis de los dobles enlaces permite también obtener unos polioles que tienen unos grupos hidroxilos terminales (Guo *et al.*, J. of Polymer Sci., 2000, 38: 3900-3910). El ozono pasa a través de una solución de aceite vegetal y de etilenglicol, en presencia de un catalizador alcalino.

Otra vía de acceso a los polioles consiste en realizar una reacción previa de epoxidación de las insaturaciones. Numerosos trabajos descritos en la bibliografía describen la epoxidación de cuerpos grasos (Swern, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1925-1927; Findley *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 412-414; US 5 026 881; US 3 328 430; Petrovic *et al.*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2002, 104: 293-299 y US 4 647 678). Petrovic ha demostrado recientemente la posibilidad de realizar la epoxidación de aceite vegetal por vía enzimática (Vlcek, T. *et al.*, J. Amer.

Oil Chem. Soc. 2006, 83: 247-252) o catalizada por una resina intercambiadora de iones (Sinadinovic -Fisher *et al.*, J. Amer. Oil Chem. Soc. 2001, 78: 725). Sin embargo, la vía más habitual es la utilización de un perácido formado *in situ*, generalmente un peróxido de hidrógeno en presencia de un ácido carboxílico (lo más frecuentemente un ácido fórmico en cantidad catalítica). La reacción se lleva a cabo entre 50°C y 80°C durante 1 a 4 horas.

5 La solicitud de patente US 2007/0232816 describe unos polioles y sus utilidades como monómeros para la preparación de los poliuretanos.

10 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento de preparación de polioles a partir de ésteres de aceite vegetal, que permite librarse de los inconvenientes mencionados anteriormente.

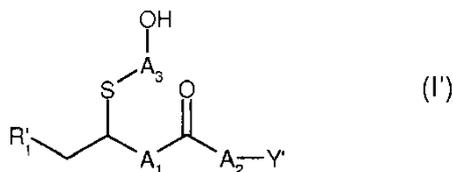
15 La presente invención tiene también por objeto proporcionar un procedimiento que, al contrario que los procedimientos de la técnica anterior, que se refiere a la transformación química a partir de triglicéridos que tienen unas estructuras mal definidas, consiste en una vía simple y eficaz de modificación química de monoésteres o de triglicéridos para la obtención de precursores funcionales de funcionalidad controlada.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento de preparación simple en dos etapas por medio de unos mono- o diésteres de aceite vegetal.

20 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento en dos etapas que permite el acceso a nuevos sintones, monoésteres o diésteres, todos por lo menos bifuncionales (polioles) y poseyendo unas estructuras bien definidas.

25 La presente invención tiene asimismo como objetivo proporcionar un procedimiento de preparación de polioles que presentan unas funciones hidroxilo primarias.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un poliol que responde a la fórmula general (I') siguiente:



en la que:

35 R₁ representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, pudiendo dicho grupo alquilo contener eventualmente uno o dos sustituyentes laterales -S-A₃-OH,

A₁ representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 2 a 14 átomos de carbono,

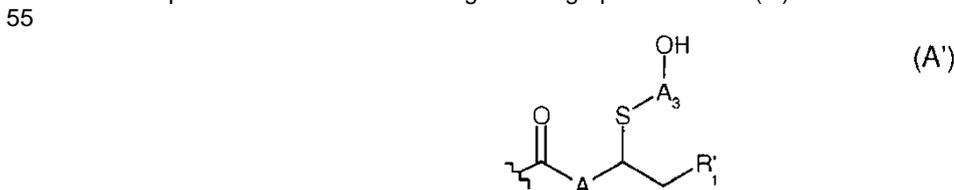
40 A₂ representa un radical -O-A₄-O-, representando A₄ un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, comprendiendo, llegado el caso, uno o varios sustituyentes, en particular seleccionados de entre el grupo constituido por el radical fenileno y por el radical de fórmula -(CH₂OCH₂)_n-, representando n un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 6 y 50, y preferentemente igual a 6, 13 o 45,

45 o A₂ representa un radical de fórmula -(OCH₂CH₂)_n-O-, siendo n tal como se ha definido anteriormente,

representando A₄ preferentemente un radical de fórmula -CH₂-A'₃-CH₂-, representando A'₃ un grupo de fórmula -(CH₂OCH₂)_n-, representando n un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 6 y 50, y preferentemente igual a 6, 13 o 45, o un radical fenileno,

50 A₃ representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, llegado el caso, sustituido,

Y' representa un átomo de hidrógeno un grupo de fórmula (A')

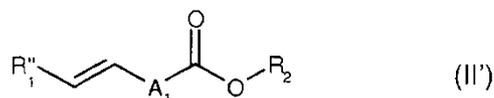


siendo A_1 , A_3 y R'_1 tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I'),

comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

5

a) una etapa de transesterificación de un compuesto de fórmula (II') siguiente:



10

siendo A_1 tal como se ha definido anteriormente en la fórmula (I'),

representando R''_1 un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, pudiendo dicho grupo alquilo contener eventualmente uno o dos dobles enlaces, y

15

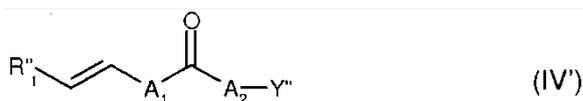
representando R_2 un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono,

con un diol de fórmula (III) siguiente: $H-A_2-H$ (III)

20

siendo A_2 tal como se ha definido anteriormente en la fórmula (I'),

para obtener un compuesto de fórmula (IV') siguiente:

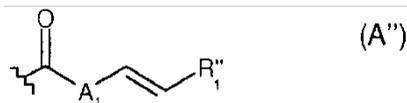


25

siendo A_1 , A_2 y R''_1 tales como se han definido anteriormente, y

representando Y'' un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A'')

30



siendo A_1 y R''_1 tales como se han definido anteriormente,

35

b) una etapa de tiolización del compuesto de fórmula (IV') mencionada anteriormente para obtener un compuesto de fórmula (I') tal como se ha definido anteriormente, siendo la etapa de tiolización una etapa de reacción del compuesto de fórmula (IV') mencionada anteriormente con un tiol de fórmula $HS-A_3-OH$, siendo A_3 tal como se ha definido anteriormente en la fórmula (I'), y

40

c) una etapa de recuperación del compuesto de fórmula (I') tal como se ha definido anteriormente.

Así, el procedimiento de la invención consiste en sintetizar nuevos polímeros a partir de monoésteres de ácidos grasos. Estos últimos se obtienen generalmente, por ejemplo, por transesterificación de los triglicéridos con un alcohol de cadena corta (R_2OH , siendo R_2 tal como se ha definido anteriormente), preferentemente con metanol o etanol.

45

Estos ésteres, y más particularmente los ésteres metílicos o etílicos de girasol o de ricino, se utilizaron por lo tanto como "sintones" de base en la presente invención.

50

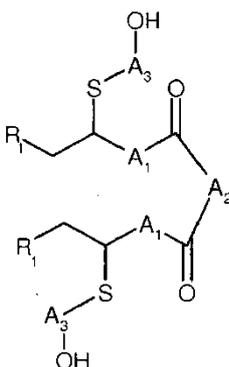
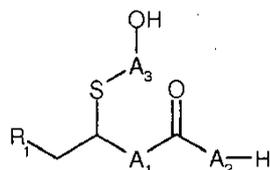
Utilizando una variedad de aceite de girasol cuyo contenido en ácido oleico es particularmente elevado, y separando por destilaciones fraccionadas los diferentes ésteres metílicos del aceite de girasol, se obtienen unos ésteres metílicos de ácido oleico (un solo doble enlace por cadena grasa) de pureza elevada. Es a partir de este precursor monofuncional porque es posible después aportar un número seleccionado de grupos hidroxilos y así controlar la funcionalidad de este "sintón" monómero. Una estructura bien definida de tales monómeros es, en efecto, indispensable para la elaboración de materiales poliméricos que presentan unas propiedades controladas y reproducibles. Siendo lineales los polímeros deseados, se buscó por ejemplo crear unos monómeros por lo menos difuncionales (di-OH) a partir de ésteres metílicos de girasol oleico.

55

La diferentes reacciones implicadas en el procedimiento según la presente invención son (i) la transesterificación del grupo éster por unos dioles que permiten injertar una primera función hidroxilo primaria (etapa a) mencionada anteriormente), y (ii) una etapa de tiolización que permite injertar una segunda función hidroxilo primaria por medio de una función tiol (etapa b) mencionada anteriormente).

5

Así, la presente invención permite preparar unos dioles que responden a una de las dos fórmulas siguientes:



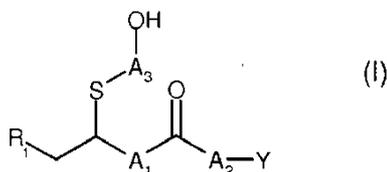
10

a saber, por un lado, unos dioles no simétricos con dos funciones OH primarias, y, por otra parte, unos dioles simétricos con dos funciones OH primarias.

15 Según la presente invención, los radicales "alquilo" representan unos radicales hidrocarbonados saturados, de cadena lineal o ramificada, que comprende de 1 a 14, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, y preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono (pueden típicamente estar representados por la fórmula C_nH_{2n+1} , representando n el número de átomos de carbono). Se puede citar en particular, cuando son lineales, los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo y decilo. Se pueden citar en particular, cuando son
20 ramificados o están sustituidos con uno o varios radicales alquilos, los radicales isopropilo, terc-butilo, 2-etilhexilo, 2-metilbutilo, 2-metilpentilo, 1-metilpentilo y 3-metilheptilo.

Según la presente invención, los radicales "alquilenos" representan unos radicales (asimismo denominados alquilidenos) derivados de los alcanos, de los cuales los dos átomos de hidrógeno terminales han sido suprimidos.
25 Cuando dichos radicales alquilenos son lineales, estos pueden ser representados por la fórmula $-(CH_2)_m-$, correspondiendo m al número de átomos de carbono del alcano del cual procede el radical alquileno.

Según otro modo de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un diol que responde a la fórmula general (I) siguiente:
30

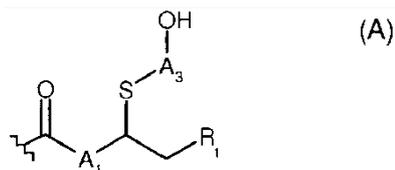


en la que:

35 R_1 representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono,

A_1 , A_2 y A_3 son tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I), y

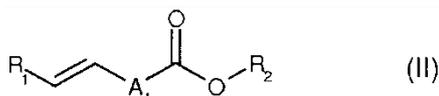
40 Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A)



siendo A_1 , A_3 y R_1 tales como se han definido anteriormente,

5 comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

a) una etapa de transesterificación de un compuesto de fórmula (II) siguiente:



10

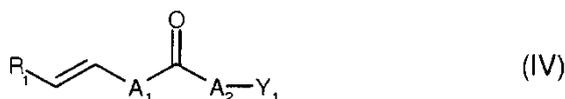
siendo R_1 tal como se ha definido anteriormente,

siendo R_2 y A_1 tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I'),

15

con un diol de fórmula (III) siguiente: $H-A_2-H$ (III)

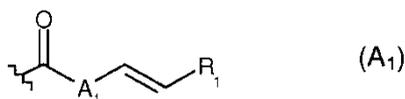
para obtener un compuesto de fórmula (IV) siguiente:



20

siendo A_1 , A_2 y R_1 tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I),

representando Y_1 un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A_1),



25

siendo A_1 y R_1 tales como se han definido anteriormente,

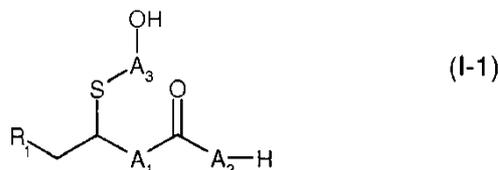
30

b) una etapa de tiolización del compuesto de fórmula (IV) mencionada anteriormente para obtener un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente, y

c) una etapa de recuperación del compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente.

35

La presente invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente para la preparación de un diol de fórmula (I-1) siguiente:



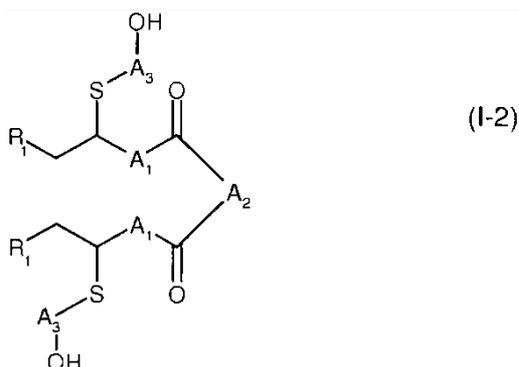
40

siendo A_1 , A_2 , A_3 y R_1 tales como se han definido anteriormente en las fórmulas (I) y (I').

Los compuestos de fórmula (I-1) son unos compuestos de fórmula (I) en la que Y es un átomo de hidrógeno. Este diol comprende dos funciones hidroxilo primarias.

45

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente para la preparación de un diol de fórmula (I-2) siguiente:



siendo A_1 , A_2 , A_3 y R_1 tales como se han definido en las fórmulas (I) y (I').

5 Los compuestos de fórmula (I-2) son unos compuestos de fórmula (I) en la que Y es un grupo de fórmula (A) tal como se ha definido anteriormente. Este diol comprende dos funciones hidroxilo primarias.

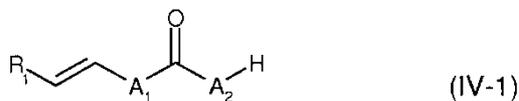
Preferentemente, la etapa a) se efectúa en presencia de un catalizador seleccionado de entre el grupo constituido por el óxido de magnesio, por el acetato de zinc y por el metanolato de sodio.

10 Preferentemente, la etapa a) del procedimiento según la invención se efectúa a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C bajo flujo de nitrógeno.

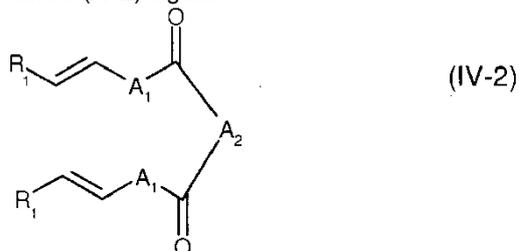
15 Según un modo de realización preferido, esta etapa a), tal como se ha definido anteriormente, se efectúa sin disolvente, lo que es muy ventajoso en términos de ecología.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de preparación de un diol tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el producto de fórmula (IV) obtenido al final de la etapa a) está en forma de una mezcla de monoésteres y de diésteres, respondiendo los monoésteres a la fórmula (IV-1) siguiente:

20



y respondiendo los diésteres a la fórmula (IV-2) siguiente:



25

siendo A_1 , A_2 y R_1 tales como se han definido en la fórmula (I).

El monoéster de fórmula (IV-1) corresponde a un compuesto de fórmula (IV) en la que Y_1 es H y el diéster de fórmula (IV-2) corresponde a un compuesto de fórmula (IV) en la que Y_1 es un grupo de fórmula (A_1).

30

Según un modo de realización preferido, la etapa de tiolización del procedimiento de preparación tal como se ha definido anteriormente es una reacción de adición radicalaria en presencia de un cebador radicalar, en particular de azobisisobutironitrilo (AIBN).

35 La etapa de tiolización según la presente invención consiste en hacer reaccionar el compuesto obtenido al final de la etapa a) con un tiol de fórmula $HS-A_2-OH$, siendo A_3 tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, la etapa b) de tiolización del procedimiento según la invención se efectúa en presencia de tolueno a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C, y preferentemente a 70°C.

40

Según un modo de realización particularmente preferido, la etapa b) consiste en hacer reaccionar el compuesto de fórmula (IV) (o (IV')) con el 2-mercaptoetanol (compuesto $HS-A_3-OH$ en el que A_3 es un radical C_2H_4).

Descripción detallada de las etapas del procedimiento de la invención

1. Etapa a): reacción de transesterificación de los compuestos de fórmula (II') o (II)

5 En el ámbito del procedimiento de la invención, esta transesterificación se efectúa preferentemente a partir de un éster de alcohol ligero (en particular metano o etanol, etc.) de girasol oleico (compuesto de fórmula (II) o (II')) y de un diol (compuesto de fórmula (III)) en presencia en particular de óxido de magnesio como catalizador. Se realizan varias síntesis con diferentes dioles, con el fin de modular las propiedades de los monómeros y por lo tanto de los polímeros resultantes. Se realizaron por lo tanto unas transesterificaciones a partir de propanodiol, de hexanodiol, de butanodiol y de poli(óxido de etileno)hidroxitelequético.

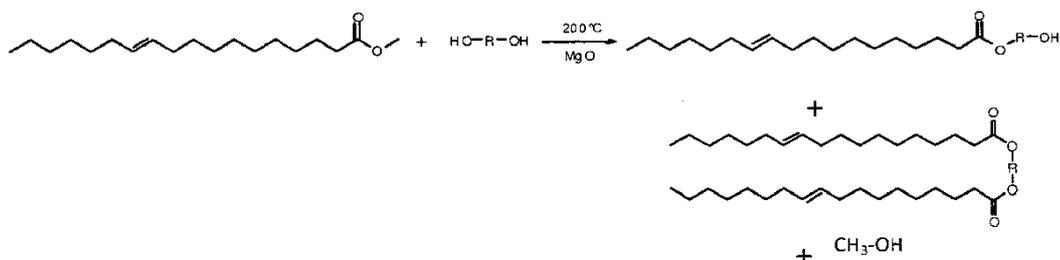
10 La reacción se desarrolla entre 150°C y 200°C bajo flujo de nitrógeno. El avance de la reacción se sigue mediante diferentes análisis y en particular la RMN (desaparición del singlete del grupo metilo). Según las condiciones de reacción, se obtienen dos productos:

15 Si el diol utilizado se coloca en gran exceso, se obtiene en su mayoría por lo menos el 80%, incluso el 95% de monoésteres (o derivados de monoglicéridos) que poseen un grupo hidroxilo terminal. Este alcohol al final de cadena aporta entonces una primera funcionalidad al monómero.

20 A la inversa, si el diol es voluntariamente introducido en defecto, se obtiene en su mayoría por lo menos el 60%, incluso el 85% de diésteres (o derivados de diglicéridos). Este segundo precursor posee entonces exactamente dos dobles enlaces por los cuales estarán introducidos los grupos hidroxilos, que permite el acceso a unos monómeros de funcionalidad igual a dos.

Alcoholes utilizados	Tiempo de reacción		Rendimiento	
	Síntesis de monoésteres	Síntesis de diésteres	Síntesis de monoésteres	Síntesis de diésteres
Propanodiol	10h	15h	80%	62%
Hexanodiol	10h	15h	80%	60%
Polióxido de etileno (M _w =300 g/mol)	15h	20h	75%	59%
Polióxido de etileno (M _w =600 g/mol)	15h	20h	75%	59%

25 La etapa a) (con R₁ = C₆H₁₃; A₁ = C₉H₁₈; R₂ = CH₃; A₂ = ORO) puede así particularmente ser representada por el esquema siguiente:



30 Los sintones preparados (que corresponden a los compuestos de fórmula (IV)) son, por ejemplo, purificados sobre columna de sílice con una mezcla 80/10/10 heptano/acetona/éter de petróleo para el monoéster y una mezcla 80/20 heptano/éter de petróleo para el diéster. Los rendimientos después de la purificación son dados en la tabla anterior.

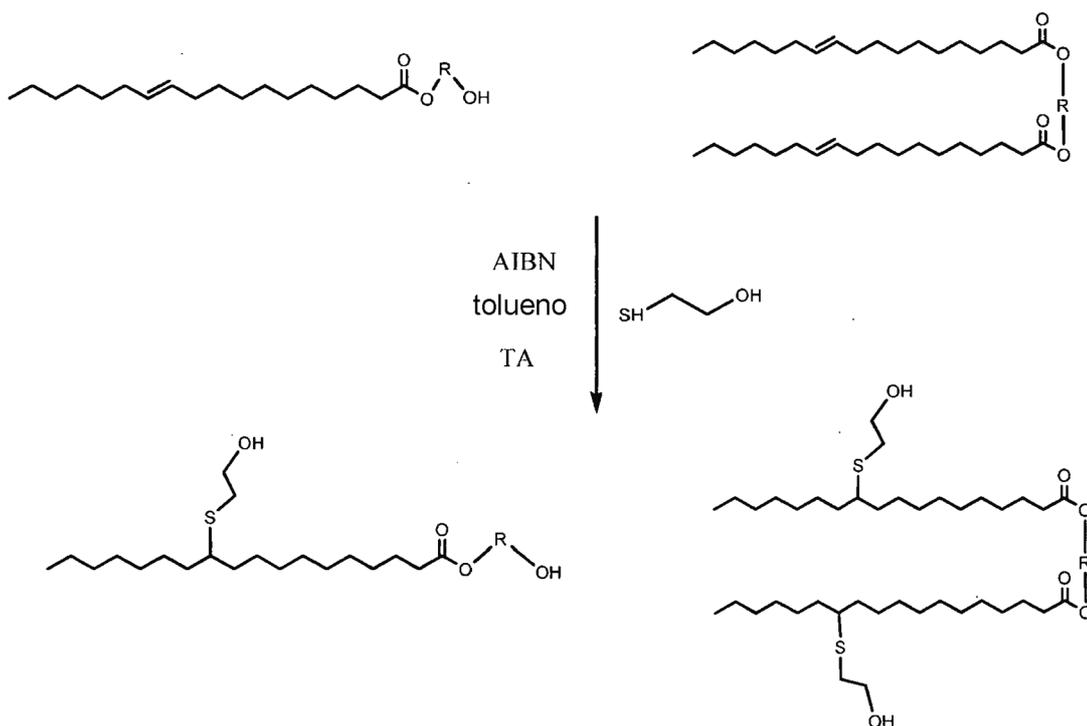
35 Al final de esta primera etapa, se dispone de dos precursores: el primero es un monoéster (compuesto de fórmula (IV-1)) que posee un grupo hidroxilo terminal y un doble enlace sobre la cadena; el segundo es un diéster (compuesto de fórmula (IV-2)) que posee exactamente dos dobles enlaces con el fin de obtener después un polioli simétrico que contiene dos grupos hidroxilos. La vía de síntesis utilizada es "limpia" ya que utiliza una catálisis heterogénea (óxido de magnesio) y la síntesis se desarrolla sin disolvente. La purificación industrial puede llevarse a cabo por destilación a alto vacío.

2. Etapa b): reacción de adición radicalaria de un tiol sobre el doble enlace

45 No existe hoy día ningún estudio que trata de la adición de un tiol sobre unos monoésteres o diésteres previamente transesterificados con diferentes dioles. Esta nueva vía permite la obtención de nuevos precursores que poseen dos funciones alcoholes primarias.

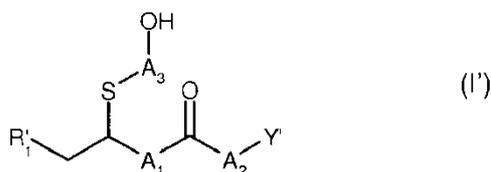
La etapa b) (con R₁ = C₆H₁₃; A₁ = C₉H₁₈; A₂ = ORO y A₃ = C₂H₄) puede así ser representada particularmente mediante el esquema siguiente:

50



5 Los sintones descritos anteriormente se prepararon y purificaron sobre una columna de sílice con una mezcla tolueno/acetato de etilo 60/40 para la purificación del monoéster y una mezcla tolueno/acetato de etilo 70/30 para el diéster.

La presente invención se refiere también a unos compuestos que responden a la fórmula general (I') siguiente:



10 en la que:

15 R'1 representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, pudiendo dicho grupo alquilo eventualmente contener uno o dos sustituyentes laterales -S-A₃-OH,

A₁ representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 2 a 14 átomos de carbono,

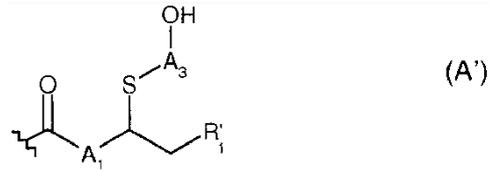
20 A₂ representa un radical -O-A₄-O-, representando A₄ un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, llegado el caso, que comprende uno o varios sustituyentes, seleccionados en particular de entre el grupo constituido por el radical fenileno y por el radical de fórmula -(OCH₂CH₂)_n-O-, representando n un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 6 y 50 y preferentemente igual a 6, 13 o 45,

25 o A₂ representa un radical de fórmula -(OCH₂CH₂)_n-O-, siendo n tal como se ha definido anteriormente,

representando A₄ preferentemente un radical de fórmula -CH₂-A'₃-CH₂-, representando A'₃ un grupo de fórmula -(CH₂OCH₂)_n-, representando n un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 6 y 50, y preferentemente igual a 6, 13 o 45, o un radical fenileno,

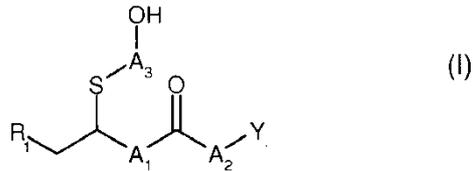
30 A₃ representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, llegado el caso sustituido, y

Y' representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A')



siendo A₁, A₃ y R₁ tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I').

5 La presente invención se refiere asimismo a unos compuestos que responden a la fórmula general (I) siguiente:



en la que:

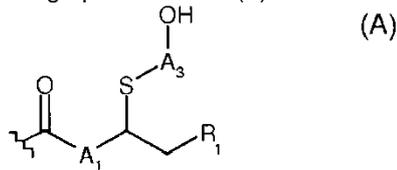
10

R₁ representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono,

A₁, A₂ y A₃ son tales como se han definido en la fórmula (I') anteriormente, y

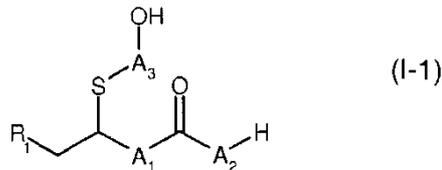
15

Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A)



siendo A₁, A₃ y R₁ tales como se han definido anteriormente.

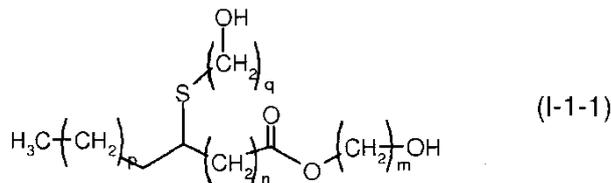
20 Unos compuestos ventajosos según la invención son unos compuestos que responden a la fórmula general (I-1) siguiente:



25 en la que:

R₁, A₁, A₂, y A₃ son tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I').

30 Una familia de compuestos preferidos según la invención está constituida por compuestos que responden a la fórmula general siguiente (I-1-1):



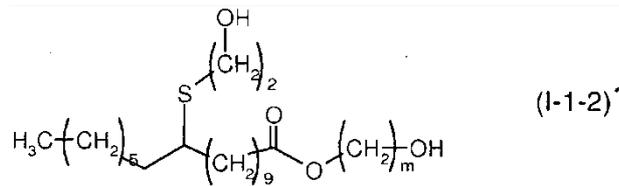
en la que:

35

m, n, p y q son unos números enteros comprendidos entre 1 y 18.

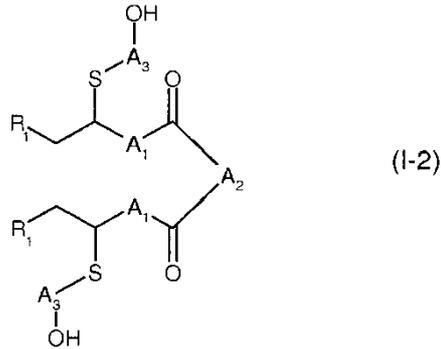
Otra familia de compuestos preferidos según la invención está constituida por compuestos que responden a la fórmula general (I-1-2) siguiente:

40



Entre los compuestos preferidos de la invención, se pueden citar en particular los compuestos que responden a la fórmula general (I-2) siguiente:

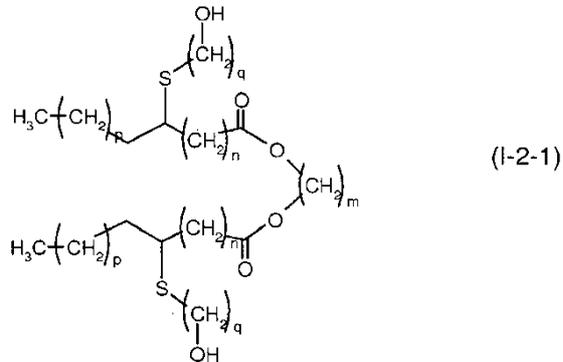
5



en la que:

10 R_1 , A_1 , A_2 y A_3 son tales como se han definido anteriormente.

Otra familia de compuestos preferidos según la invención está constituida por compuestos que responden a la fórmula general (I-2-1) siguiente:

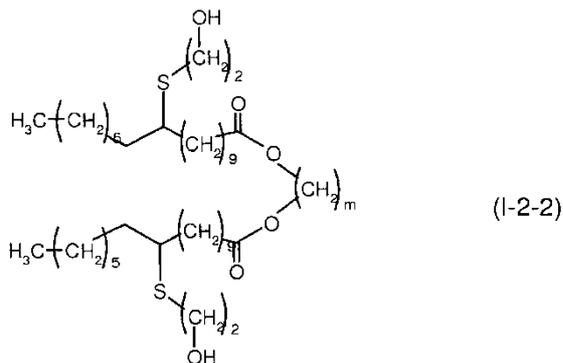


15

en la que:

20 m , n , p y q son unos números enteros comprendidos entre 1 y 18.

Entre los compuestos preferidos de la invención, se pueden citar en particular los compuestos de fórmula general (I-2-2) siguiente:



Los polioles según la presente invención, en particular los dioles, tienen la especificidad de estar bien definidos, con dos grupos hidroxilos primarios. Los derivados de diésteres son originales debido a su simetría y el alcohol utilizado para la transesterificación permite variar la estructura de los sintones y así las propiedades de los polímeros resultantes.

Los dioles obtenidos por estos diferentes métodos pueden entonces ser utilizados, entre otros, como monómeros. Su pureza permite optimizar las propiedades de los polímeros obtenidos.

Así, unos poliuretanos se sintetizaron después por polimerización en masa de estos polioles con IPDI (o por ejemplo también con MDI, HMF1 o HDI), a 60°C en presencia de dibutil dilaurato de estaño. La formación de los poliuretanos está confirmada por FTIR con la desaparición de la banda de vibración del isocianato. La cromatografía de exclusión estérica confirma unas masas molares comprendidas entre 14000 y 50000 g/mol. Estos monómeros di-OH pueden también ser utilizados para la síntesis de otros polímeros tales como unos poliésteres, poliéteres, policarbonatos, etc.

Los compuestos polioles según la presente invención de fórmula (I) o (I') se utilizan en particular para reaccionar con unos poliisocianatos.

Así, estos compuestos se pueden utilizar para la preparación de espumas rígidas, de aislantes eléctricos, de revestimientos, de adhesivos, de espumas flexibles (en particular en el campo del mobiliario o del automóvil) o de suelas de zapatos.

Más exactamente, los polioles según la presente invención se utilizan para la preparación de espumas rígidas haciéndoles reaccionar con unos poliisocianatos en presencia de un catalizador y de un agente espumante (al que se puede también añadir unos surfactantes, unos colorantes, unos antioxidantes, unos conservantes, unos agentes plastificantes, unos agentes de reticulación, unos ignífugos, etc.).

Preferentemente, se puede preparar tal espuma rígida haciendo reaccionar juntos los constituyentes siguientes: 60 g de poliisocianato, 40 g de poliol, 1,2 g de agua (agente espumante), 0,1-0,4 g de catalizador y 1-4 g de surfactante.

Más exactamente, los polioles según la presente invención se utilizan para la preparación de aislantes eléctricos haciéndoles reaccionar con unos poliisocianatos en presencia de un agente anti-espuma y de un agente secante.

Preferentemente, tal aislante eléctrico se puede preparar haciendo reaccionar juntos 60 g de poliol, 29 g de poliisocianato, 0,6 g de agente anti-espuma y 3 g de agente secante, y eventualmente 60 g deargas (sílice).

Más exactamente, los polioles según la presente invención se utilizan para la preparación de revestimientos haciéndolos reaccionar con unos poliisocianatos. Por ejemplo, se preparan unos revestimientos utilizando los polioles y los poliisocianatos puros, o utilizando los polioles y los poliisocianatos con disolventes (se pueden añadir asimismo unos colorantes, unos pigmentos, unas cargas, unos aditivos reológicos, unos antioxidantes, unos bactericidas, unos fungicidas, unos inhibidores de corrosión, unos catalizadores o unos estabilizadores UV).

Para la preparación de adhesivos según la presente invención, se prevé asimismo utilizar los polioles de la invención puros con unos poliisocianatos puros.

En lo referente a las espumas flexibles, preferentemente, se utilizan 60 g de poliol según la invención, 100 g de isocianato, 4,5 g de agua (agente espumante), 0,12 de catalizador 1, 0,38 g de catalizador 2 y 3 g de surfactante.

Finalmente, una formulación específica según la invención para la preparación de suelas de zapatos comprende 59 g de isocianato, 94,5 g de poliol según la invención, 4,1 g de etilenglicol y 1,4 g de catalizador.

Parte experimental

Ejemplo 1: preparación de un diol de fórmula (I-2)

Se utilizó el protocolo descrito a continuación para sintetizar unos compuestos de fórmula (I-2), representando A₁ un radical C₇H₁₄, representando A₃ un radical C₂H₄ y representando R₁ un grupo alquilo que comprende 9 átomos de carbono.

En la fórmula (I-2), A₂ puede representar un radical seleccionado de entre los radicales siguientes: -OC₃H₆O-, -OC₄H₈O-, -OC₅H₁₀O-, -OC₆H₁₂O-, -OH₂C-(CH₂OCH₂)₆-CH₂O-, -OH₂C-(CH₂OCH₂)₁₃-CH₂O-, -OH₂C-(CH₂OCH₂)₄₅-CH₂O- o -OH₂C-C₆H₄-CH₂O-.

Etapa de transesterificación:

Los diésteres proceden de la transesterificación de un éster metílico oleico y de un diol (propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, polióxido de etileno (300 g/mol, 600 g/mol y 2000 g/mol)). La síntesis hizo intervenir 0,1 mol de éster metílico oleico y 0,05 mol de diol, en presencia de óxido de magnesio MgO (catalizador, 1% en masa con respecto a la masa de éster metílico). El medio se guardó bajo agitación a 160°C, bajo flujo de nitrógeno, durante 7 horas. El metanol formado mediante la reacción se retiró del medio de reacción gracias a una trampa Dean Stark. La formación de diéster se prosiguió mediante RMN ¹H. Al final de 7h, el medio se coloca a 200°C bajo vacío dinámico durante 1h con el fin de eliminar el éster metílico oleico y los dioles residuales. Se eliminó el catalizador por filtración.

Para la síntesis del diéster a partir de éster metílico y de 1,4-bencenodimetanol (A₂= -OH₂C-C₆H₄-CH₂O-), la temperatura del medio durante la reacción era de 140°C con el fin de no sublimar el 1,4-bencenodimetanol.

Etapa de tiolización:

Una mezcla de 10 mmoles de diéster anteriormente sintetizada, 20 mmoles de 2-mercaptoetanol (HS-C₂H₄-OH) y de azobisisobutironitrilo (ctalizador, 4% en masa con respecto a la masa de diéster) se disuelve en 3 ml de tolueno destilado. El medio se calienta a 70°C, bajo flujo de nitrógeno, durante 8h. El avance de la reacción se prosigue por RMN ¹H. Cuando la reacción está terminada, el 2-mercaptoetanol residual se elimina por destilación (180°C, bajo vacío dinámico).

Ejemplo 2: Preparación de un diol de fórmula (I-1)

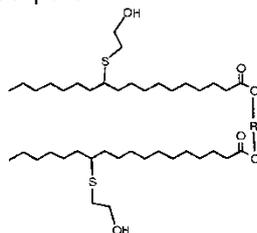
Se utilizó el protocolo descrito a continuación para sintetizar unos compuestos de fórmula (I-1), representando A₁ un radical C₇H₁₄, representando A₃ un radical C₂H₄ y representando R₁ un grupo alquilo que comprende 9 átomos de carbono.

En la fórmula (I-1), A₂ puede representar un radical seleccionado de entre los radicales siguientes: -OC₃H₆O-, -OC₄H₈O-, -OC₅H₁₀O-, -OC₆H₁₂O-, -OH₂C-(CH₂OCH₂)₆-CH₂O-, -OH₂C-(CH₂OCH₂)₁₃-CH₂O-, -OH₂C-(CH₂OCH₂)₄₅-CH₂O- ou -OH₂C-C₆H₄-CH₂O-.

Los protocolos de síntesis son los mismos que los indicados para el ejemplo 1, salvo para la etapa de transesterificación. La síntesis hizo intervenir 0,1 mol de éster metílico oleico y 1,5 mol de diol, con el fin de favorecer la formación de monoésteres con respecto a los diésteres.

Ejemplo 3: preparación de polímeros a partir de polioles de fórmula (I')

Aplicando los mismos procedimientos que los ejemplos 1 y 2 mencionados anteriormente, se sintetizó el compuesto siguiente: Síntesis de polímeros procedentes del poliol

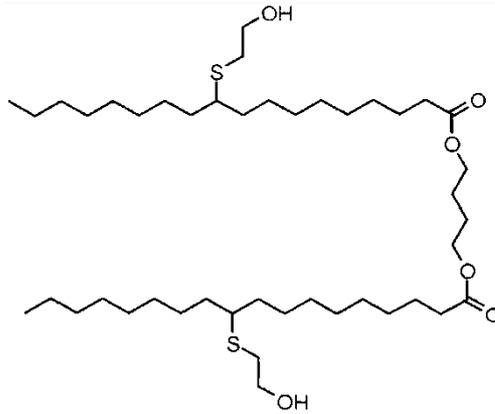


Grupo R	C ₃ H ₆
Tiempo de reacción	1h30
M _w	50 000 g/mol
IP	1,6

Ejemplo 4: preparación de dioles de fórmula (I-2)

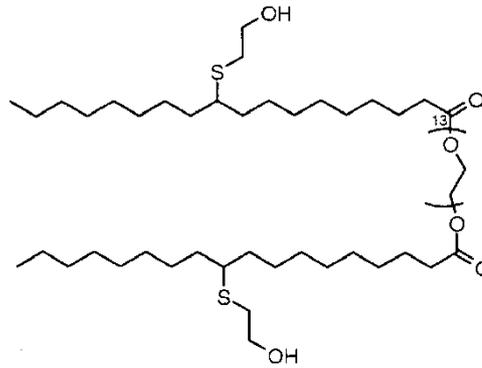
El protocolo descrito anteriormente en el ejemplo 1 se utilizó para sintetizar los compuestos siguientes:

- compuesto de fórmula (I-2), en la que A₁ representa un radical C₈H₁₆, A₂ representa un radical -OC₄H₈O-, A₃ representa un radical C₂H₄ y R₁ representa un grupo alquilo que comprende 8 átomos de carbono:



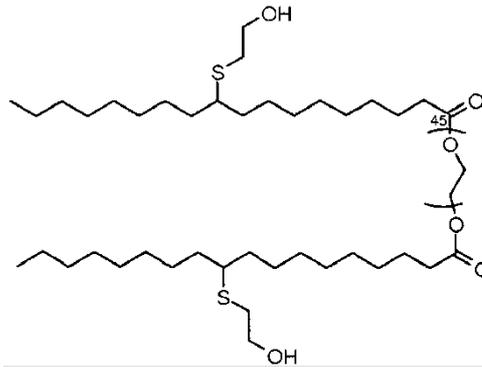
5

- compuesto de fórmula (I-2), en la que A₁ representa un radical C₈H₁₆, A₂ representa un radical -(OCH₂CH₂)₁₃-O-, A₃ representa un radical C₂H₄ y R₁ representa un grupo alquilo que comprende 8 átomos de carbono:



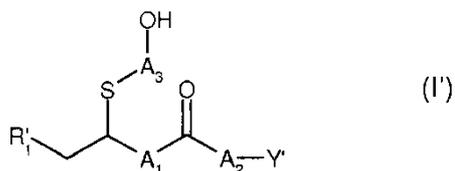
10

- compuesto de fórmula (I-2), en la que A₁ representa un radical C₈H₁₆, A₂ representa un radical -(OCH₂CH₂)₄₅-O-, A₃ representa un radical C₂H₄ y R₁ representa un grupo alquilo que tiene 8 átomos de carbono:



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un poliol que responde a la fórmula general (I') siguiente:



5

en la que:

10

R'₁ representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, pudiendo dicho grupo alquilo contener eventualmente uno o dos sustituyentes laterales -S-A₃-OH,

A₁ representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 2 a 14 átomos de carbono,

15

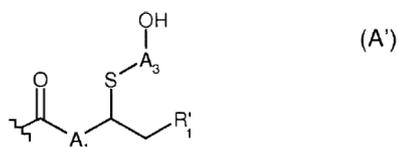
A₂ representa un radical -O-A₄-O-, representando A₄ un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, comprendiendo, llegado el caso, uno o varios sustituyentes, seleccionados en particular de entre el grupo constituido por el radical fenileno y por el radical de fórmula -(CH₂OCH₂)_n-, representando n un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 6 y 50, y preferentemente igual a 6, 13 o 45, o A₂ representa un radical de fórmula -(OCH₂CH₂)_n-O-, siendo n tal como se ha definido anteriormente,

20

A₃ representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, llegado el caso, sustituido,

25

Y' representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A')

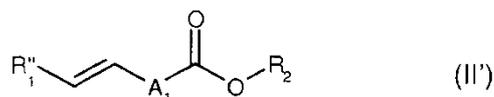


siendo A₁, A₃ y R'₁ tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I'),

30

comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

a) una etapa de transesterificación de un compuesto de fórmula (II') siguiente:



35

siendo A₁ tal como se ha definido anteriormente en la fórmula (I'),

40

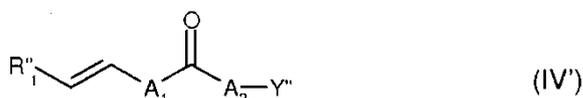
representando R''₁ un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, pudiendo dicho grupo alquilo contener eventualmente uno o dos dobles enlaces, y

representando R₂ un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono,

45

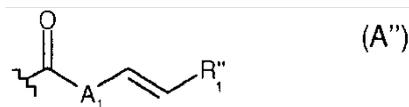
con un diol de fórmula (III) siguiente: H-A₂-H (III), siendo A₂ tal como se ha definido anteriormente en la fórmula (I'),

para obtener un compuesto de fórmula (IV') siguiente:



50

siendo A_1 , A_2 y R''_1 tales como se han definido anteriormente, y representando Y'' un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A'')



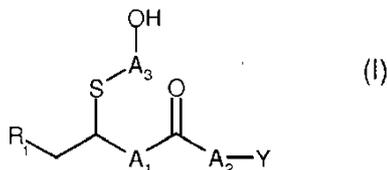
5

siendo A_1 y R''_1 tales como se han definido anteriormente,

10 b) una etapa de tiolización del compuesto de fórmula (IV') mencionada anteriormente para obtener un compuesto de fórmula (I') tal como se ha definido anteriormente, y

c) una etapa de recuperación del compuesto de fórmula (I') tal como se ha definido anteriormente.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de un diol que responde a la fórmula general (I) siguiente:

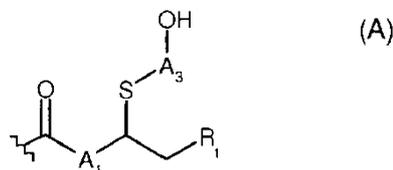


20 en la que:

R_1 representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono,

A_1 , A_2 y A_3 son tales como se han definido en la reivindicación 1, y

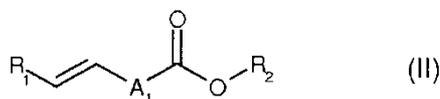
25 Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A)



30 siendo A_1 , A_3 y R_1 tales como se han definido anteriormente,

comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

a) una etapa de transesterificación de un compuesto de fórmula (II) siguiente:



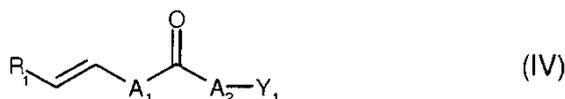
35

siendo R_1 tal como se ha definido anteriormente en la fórmula (I),

40 siendo R_2 y A_1 tales como se han definido en la reivindicación 1,

con un diol de fórmula (III) siguiente: $\text{H-A}_2\text{-H}$ (III)

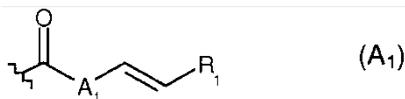
para obtener un compuesto de fórmula (IV) siguiente:



45

siendo A_1 , A_2 y R_1 tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I), y

representando Y_1 un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A_1),

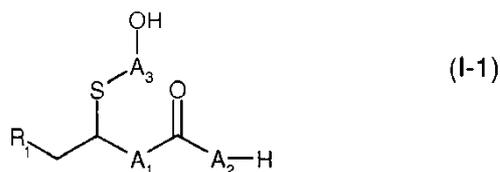


5 siendo A_1 y R_1 tales como se han definido anteriormente,

b) una etapa de tiolización del compuesto de fórmula (IV) mencionada anteriormente para obtener un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente, y

10 c) una etapa de recuperación del compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente.

3. Procedimiento de preparación de un diol según la reivindicación 2, caracterizado porque el diol responde a la fórmula (I-1) siguiente:

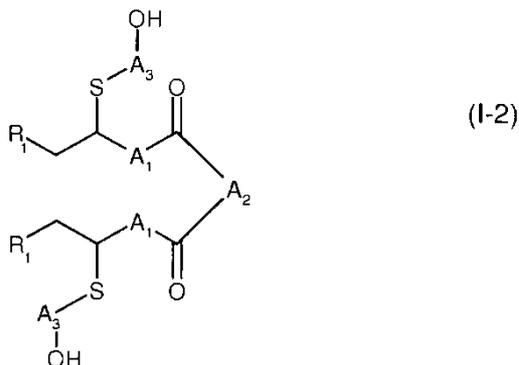


15

siendo A_1 , A_2 , A_3 y R_1 tales como se han definido en la reivindicación 2.

4. Procedimiento de preparación de un diol según la reivindicación 2, caracterizado porque el diol responde a la fórmula (I-2) siguiente:

20



siendo A_1 , A_2 , A_3 y R_1 tales como se han definido en la reivindicación 2.

25

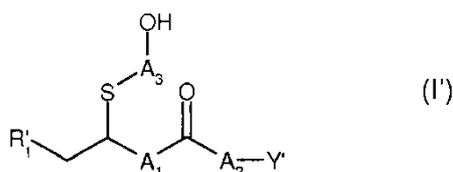
5. Procedimiento de preparación de un diol según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa a) se efectúa en presencia de un catalizador seleccionado de entre el grupo constituido por el óxido de magnesio, por el acetato de zinc y por el metanolato de sodio, en particular a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C bajo flujo de nitrógeno.

30

6. Procedimiento de preparación de un diol según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de tiolización es una reacción de adición radicalaria en presencia de un cebador radicalario, en particular de azobisisobutironitrilo (AIBN), siendo esta etapa preferentemente efectuada en presencia de tolueno a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C, y preferentemente de 70°C.

35

7. Compuesto que responde a la fórmula general (I') siguiente:



40 en la que:

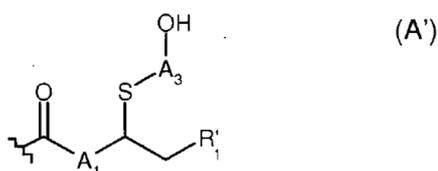
R₁ representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, pudiendo dicho grupo alquilo contener eventualmente uno o dos sustituyentes laterales -S-A₃-OH,

A₁ representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 2 a 14 átomos de carbono,

A₂ representa un radical -O-A₄-O-, representando A₄ un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, comprendiendo, llegado el caso, uno o varios sustituyentes, seleccionados en particular de entre el grupo constituido por el radical fenileno y por el radical de fórmula -(CH₂OCH₂)_n-, representando n un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 6 y 50, y preferentemente igual a 6, 13 o 45, o A₂ representa un radical de fórmula -(OCH₂CH₂)_n-O-, siendo n tal como se ha definido anteriormente,

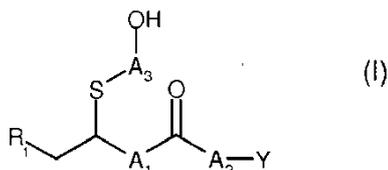
A₃ representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, llegado el caso, sustituido,

Y' representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A')



siendo A₁, A₃ y R₁ tales como se han definido anteriormente en la fórmula (I').

8. Compuesto según la reivindicación 7, que responde a la fórmula general (I) siguiente:

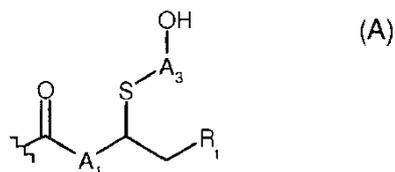


en la que:

R₁ representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono,

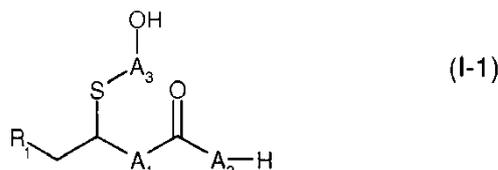
A₁, A₂ y A₃ son tales como se han definido en la reivindicación 7, y

Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula (A)



siendo A₁, A₃ y R₁ tales como se han definido anteriormente.

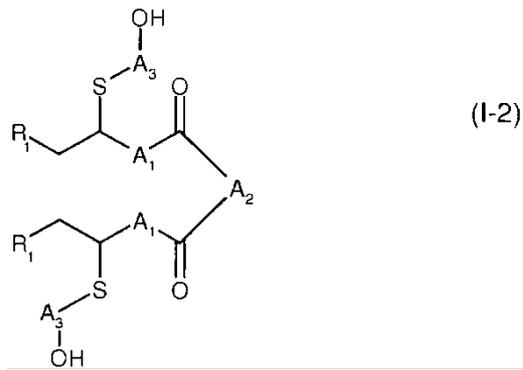
9. Compuesto según la reivindicación 8, que responde a la fórmula general (I-1) siguiente:



en la que

R₁, A₁, A₂ y A₃ son tales como se han definido en la reivindicación 8.

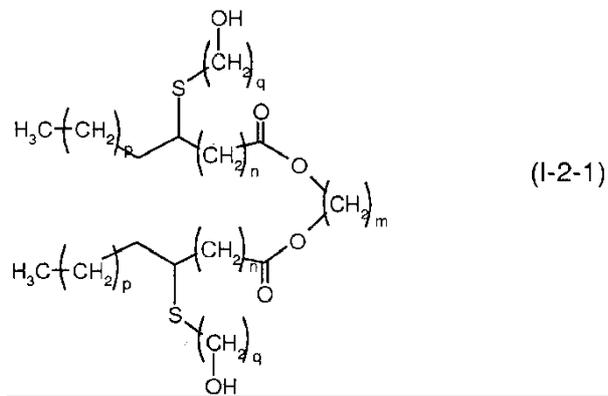
10. Compuesto según la reivindicación 8, que responde a la fórmula general (I-2) siguiente:



en la que

5 R_1 , A_1 , A_2 y A_3 son tales como se han definido en la reivindicación 8.

11. Compuesto según la reivindicación 10, que responde a la fórmula general (I-2-1) siguiente:



10

en la que:

m , n , p y q son unos números enteros comprendidos entre 1 y 18.