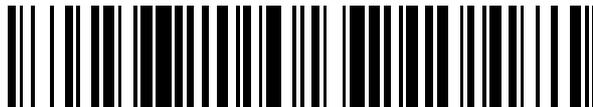


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 713**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2011 PCT/EP2011/000321**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2011 WO11095293**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2011 E 11702790 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2531497**

54 Título: **Fabricación de éteres de epoxietilo o éteres de glicidilo**

30 Prioridad:

02.02.2010 EP 10001040

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

11.01.2017

73 Titular/es:

**HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)
IP Section, Avenue Jean Monnet 1
1348 Ottignies Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**MUPPA, PRASAD;
POSTMA, RON;
SCHOOLDERMAN, CASPAR;
RENS, SANDRA y
STOISAS, KOSTAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 596 713 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

Fabricación de éteres de epoxietilo o éteres de glicidilo

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de éteres de epoxietilo o éteres de glicidilo por oxidación catalítica de un éter vinílico o un éter alílico con un oxidante en presencia de un complejo de manganeso.

Antecedentes de la invención

10 Los éteres epóxidos son un material de partida importante en la industria química. Por ejemplo, los modificadores Heloxy® son alcoholes funcionalizados con epoxi, originalmente con uno o más grupos hidroxilo. Estos modificadores se ofrecen, por ejemplo, en forma de éteres de glicidilo monofuncionales y éteres de glicidilo polifuncionales. Los modificadores ayudan a mejorar la flexibilidad de sistemas curados, aumentar la fuerza de adherencia y la resistencia al impacto, aumentar el nivel de peso de carga, mejorar la acción humectante de la resina y reducir la viscosidad y tensión superficial. En particular son útiles los éteres de glicidilo polifuncionales. Son de similar importancia los productos de epoxidación de éteres vinílicos de alcoholes, dioles y polioles.

15 Los éteres de glicidilo se pueden preparar usando epoclorhidrina y alcoholes (dioles y polioles). Desde una perspectiva medioambiental, sería bastante atractivo encontrar una ruta alternativa. En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 173-178 de E. Kaczmarczyk et al. "Epoxidation of 1,4-bis(allyloxy)butane by Hydrogen Peroxide Under Phase Transfer Catalysis" se investigó la preparación del éter de diglicidilo del 1,4-butanodiol. Se produjeron tanto un monoepóxido como un diepóxido. Peng Wu et al., "A Novel Titanosilicate With MWW Structure Catalytic Properties In Selective Epoxidation Of Diallyl Ether With Hydrogen Peroxide" en *Journal of Catalysis* 228 (2004) 183-191, epoxidaron el éter dialílico.

20 En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 235 (2005) 52-56 "Epoxidation of 1,4-Diallyloxybutane To 1-Allyloxy-4-Glycidyoxybutane By The Method Of Phase Transfer Catalysis" de E. Kaczmarczyk et al., se investigó la epoxidación de 1,4-dialiloxibutano (DiAB) con peróxido de hidrógeno al 30% en peso en presencia de ácido fosfortungstíco (PTA) hidrato o sistema de ácido fosfórico(V)-tungstato(VI) de sodio dihidrato ($\text{PO}_4^{3-}/\text{WO}_4^{2-}$) como los catalizadores y una sal de (fosf)onio como un catalizador de transferencia de fase. De nuevo E. Kaczmarczyk et al. investigaron la epoxidación de 1,4-bis(aliloxi)butano en *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 265 (2007) 148-152, "Selective Epoxidation Of 1,4-Bis(Allyloxy)Butane To 1-Allyloxy-Glycidoloxybutane In The Presence Of Ionic Liquids".

30 Los autores de la invención se pusieron a buscar una ruta alternativa a los éteres de glicidilo que no se basara en epoclorhidrina. Dicha ruta alternativa se ha encontrado. Además, esta nueva ruta también abre la posibilidad de preparar éteres de epoxietilo que serán útiles en las mismas aplicaciones donde se usan los éteres de glicidilo. La presente invención proporciona una ruta atractiva a dichos productos.

Descripción de la invención

35 Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un éter de epoxietilo o un éter de glicidilo, que incluye hacer reaccionar un éter vinílico o un éter alílico con un oxidante en presencia de un complejo de manganeso soluble en agua en un medio de reacción acuoso, en el que el complejo de manganeso soluble en agua comprende un catalizador de oxidación, caracterizado porque el complejo de manganeso soluble en agua es un complejo mononuclear de fórmula general (I): $[\text{LMnX}_3]\text{Y}$ (I), o un complejo binuclear de fórmula general (II): $[\text{LMn}(\mu\text{-X})_3\text{MnL}](\text{Y})_n$ (II), en donde Mn es un manganeso; L o cada L independientemente es un ligando polidentado, cada X independientemente es una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación puente, en donde Y es un contraión no coordinante, y en donde la reacción se lleva a cabo a un pH en el intervalo de 1,0 a 6,0.

45 En una realización, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un éter de epoxietilo o un éter de glicidilo por oxidación catalítica de un éter vinílico o alílico usando un oxidante, preferiblemente peróxido de hidrógeno, y un complejo de manganeso, en donde la oxidación catalítica se lleva a cabo en un medio de reacción acuoso, que comprende agua con menos de 10% en volumen de codisolventes, en donde se puede usar un complejo de manganeso soluble en agua como catalizador de oxidación, caracterizado porque el complejo de manganeso soluble en agua es una especie mononuclear de fórmula general (I): $[\text{LMnX}_3]\text{Y}$ (I), o una especie binuclear de fórmula general (II): $[\text{LMn}(\mu\text{-X})_3\text{MnL}](\text{Y})_n$ (II), en donde Mn es un manganeso; L o cada L independientemente es un ligando polidentado, cada X independientemente es una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación puente, en donde Y es un contraión no coordinante, y en donde la reacción se lleva a cabo a un pH en el intervalo de 1,0 a 6,0. Este procedimiento es particularmente adecuado para preparar diepóxidos y poliepóxidos.

55 Se cree que los productos de epoxidación de los éteres vinílicos son nuevos. Por consiguiente, esta invención se refiere también a éteres de epoxietilo.

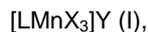
Modo(s) de llevar a cabo la invención

Como se usa en la presente memoria descriptiva, las expresiones epoxidación y oxidación se refieren a la misma reacción; la conversión del doble enlace carbono-carbono del grupo vinilo o el grupo alilo en un anillo de oxirano. En lo sucesivo se describe la invención con mayor detalle.

- 5 Es bastante sorprendente que el presente procedimiento se pueda usar para preparar éteres de epoxietilo y éteres de glicidilo, incluyendo diepóxidos y poliepóxidos con mejor selectividad, llevándose a cabo la reacción en un medio de reacción acuoso. Por ejemplo, el procedimiento tiene una mejor selectividad hacia los productos epóxidos en comparación con otros componentes, tales como dioles, de 80% o mayor. Los éteres de epoxietilo y éteres de glicidilo que se pueden hacer a partir de un éter vinílico o alílico incluyen, por ejemplo, éter de 1,2-epoxietilo ROCH-CH₂O y éter de 2,3-epoxopropilo = ROCH₂CH-CH₂O, respectivamente.

- 10 En términos de complejos de manganeso solubles en agua que se pueden usar como catalizador de oxidación, se conocen muchos complejos adecuados. Obsérvese en relación con esto que lo que se describe en esta patente es realmente el precursor del catalizador. De hecho, en toda la bibliografía publicada y de patentes típicamente un precursor de catalizador se define como la especie activa que a lo largo del sistema puede ser diferente y de hecho incluso que cambia durante la reacción que cataliza. Por razones de conveniente, y puesto que esto es común en la bibliografía, se hará referencia al complejo como si fuera el catalizador.

- 15 En una realización, el catalizador comprende un átomo de manganeso o una serie de átomos de manganeso coordinados con un ligando o ligandos. El o los átomos de manganeso pueden estar en un estado de oxidación II, III o IV y ser activados durante la reacción. Son de particular interés los complejos de manganeso binucleares. Por lo tanto, los complejos de manganeso adecuados incluyen especies mononucleares de fórmula general (I):



y especies binucleares de fórmula general (II):



- 25 en donde Mn es manganeso. L o cada L independientemente es un ligando polidentado, preferiblemente un compuesto cíclico o acíclico que contiene 3 átomos de nitrógeno. Cada X es independientemente una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación puente, seleccionadas del grupo que consiste en: RO⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, F⁻, NCS⁻, N₃⁻, I₃⁻, NH₃, NR₃, RCOO⁻, RSO₃⁻, RSO₄⁻, OH⁻, O²⁻, O₂²⁻, HOO⁻, H₂O, SH⁻, CN⁻, OCN⁻, y S₄²⁻ y combinaciones de los mismos, en donde R es un radical C₁-C₂₀ seleccionado del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, bencilo y combinaciones de los mismos. Y es un contraión no coordinante. El contraión no coordinante Y puede proporcionar la neutralidad de carga del complejo, y el valor de n depende de la carga del complejo catiónico y del contraión aniónico Y, por ejemplo, n puede ser 1 o 2. El contraión Y puede ser por ejemplo un anión seleccionado del grupo que consiste en RO⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, F⁻, SO₄²⁻, RCOO⁻, PF₆⁻, tosilato, triflato (CF₃SO₃⁻) y una combinación de los mismos, siendo R de nuevo un radical C₁ a C₂₀ seleccionado del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, bencilo y combinaciones de los mismos. El tipo de anión no es muy crítico, aunque algunos aniones son más preferidos que otros. En una realización, se puede usar un anión CH₃COO⁻ o PF₆⁻ como el contraión no coordinante.

- 30 Los ligandos que son adecuados para la presente invención son compuestos acíclicos que contienen al menos 7 átomos en la cadena principal o compuestos cíclicos que contienen al menos 9 átomos en el anillo, teniendo cada uno los átomos de nitrógeno separados por al menos dos átomos de carbono. Una clase preferida de ligandos es la basada en triazaciclononano (sustituido) ("Tnacn"). Un ligando adecuado es el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (TmTnacn), que está disponible en el comercio, por ejemplo en Aldrich. En relación con esto es importante observar que la solubilidad en agua del catalizador de manganeso es función de todos los componentes del catalizador mencionados antes. Una ventaja de la presente invención en el uso de un complejo de manganeso soluble en agua es que el catalizador no migra esencialmente a la fase orgánica.

- 35 Se prefieren los complejos de manganeso binucleares, debido a su mayor actividad y solubilidad en agua. Los complejos de manganeso binucleares preferidos son los de la fórmula [Mn^{IV}₂($\mu\text{-O}$)₃L₂](Y)_n, (misma fórmula que: [LMn($\mu\text{-O}$)₃MnL](Y)_n), en donde n es 2, y L e Y tienen el significado identificado antes, preferiblemente TmTnacn como ligando, y CH₃COO⁻ como contraión.

- 40 De acuerdo con la presente invención, el complejo de manganeso se puede usar directamente o en forma adsorbida sobre una superficie de soporte insoluble en disolvente. Los ejemplos ilustrativos pero no limitantes de dichos sustratos son aluminosilicatos estructurados (p. ej., zeolita A, faujasita y sodalita), aluminosilicatos amorfos, sílice, alúmina, carbón, resinas polimeras microporosas (p. ej., perlas de poliestireno formadas por tecnología de emulsión de alto contenido de fase interna) y arcillas (en especial arcillas laminadas tales como hectorita e hidrotalcita). Las relaciones en peso relativas del complejo de manganeso al soporte pueden estar en el intervalo en cualquier sitio de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.000.

- 45 El complejo de manganeso se puede usar en cantidades catalíticamente eficaces. Para lograr la alta selectividad y

5 cifras de rendimiento de la presente invención, el catalizador y el oxidante se combinan para la reacción con el éter vinílico o éter alílico preferiblemente en una relación molar de catalizador a oxidante de de 1:10 a 1:10.000.000, tal como de 1:100 a 1:1.000.000, por ejemplo, de 1:1000 a 1:100.000. El complejo de manganeso se puede usar en una relación molar de catalizador (complejo de Mn) frente a peróxido de hidrógeno de 1:10 a 1:10.000.000, tal como de 1:100 a 1:1.000.000, por ejemplo de 1:1000 a 1:100.000.

10 La reacción (oxidación catalítica) de la presente invención se lleva a cabo con un oxidante, preferiblemente usando peróxido de hidrógeno. Se pueden usar otros oxidantes, es decir, como precursor del peróxido de hidrógeno, pero dada la disponibilidad y para reducir el impacto medioambiental, el peróxido de hidrógeno es el oxidante preferido. El peróxido de hidrógeno tiene propiedades oxidantes fuertes, y se puede usar en una solución acuosa. La concentración del peróxido de hidrógeno añadido puede variar, de 15% a 98% (calidad propulsor), con preferencia por las calidades industriales que varían de 20 a 80%, preferiblemente de 30 a 70%. Para asegurar la eficacia óptima del oxidante, el oxidante se añade preferiblemente al medio de reacción acuoso a una velocidad aproximadamente igual a la velocidad de reacción de la oxidación catalítica. Otros oxidantes que se pueden usar incluyen peróxidos orgánicos, perácidos, y combinaciones de los mismos.

15 El medio de reacción acuoso puede ser una fase de agua que contiene el éter vinílico o éter alílico y/o sus respectivos productos de epoxidación y menos de 10% en volumen, preferiblemente solo cantidades minoritarias, si hay algo, de otros compuestos orgánicos. Aunque no se prefiere, el medio de reacción puede contener cantidades minoritarias de codisolventes, por ejemplo, incluyendo acetona, metanol y otros alcoholes solubles en agua. En tanto que se excluye la presencia de los reaccionantes y sus productos de epoxidación, el medio de reacción acuoso comprende, por lo tanto, adecuadamente al menos 90% en volumen (% en v) de agua, preferiblemente 95% en v, más preferiblemente 99% en v, todavía más preferiblemente 99,9% en v de agua. En una realización, el medio de reacción acuoso (de nuevo excluyendo cualesquiera reaccionantes y/o sus productos de epoxidación disueltos en el mismo) es esencialmente una fase de 100% de agua.

20 El medio de reacción acuoso contendrá un sistema tampón para así estabilizar el pH. Por ejemplo, se ha encontrado que el medio de reacción acuoso se estabiliza adecuadamente en un intervalo de pH de 1,0 a 6,0, mientras que el intervalo de pH preferido es entre 2,0 y 5,0. El intervalo adecuado o preferido se puede lograr por varias combinaciones conocidas de ácido orgánico-sal, estando basada la combinación preferida en ácido oxálico-sal de oxalato, o ácido acético-sal de acetato o ácido oxálico-sal de oxalato y ácido acético-sal de acetato. Cuando se usan ácido oxálico y oxalato sódico, la relación de pH puede variar de 2,0 a 6,0. El tampón se puede usar en una relación molar respecto al catalizador de aproximadamente 60:1, pero las cantidades pueden variar ampliamente, p. ej., variando en el intervalo de 1:1 a 300:1.

25 El medio de reacción acuoso también puede contener un agente de transferencia de fase y/o un tensioactivo. Los agentes de transferencia de fase conocidos que se pueden usar en el procedimiento de la invención incluyen sales de alquilamonio cuaternario. Los tensioactivos conocidos que se pueden usar en el procedimiento de la invención incluyen tensioactivos no iónicos tales como Triton X100TM disponible en Union Carbide.

30 Se cree que es beneficioso que el medio de reacción acuoso contenga al menos cantidades en trazas del éter vinílico o alílico de partida. Aunque esto es simplemente una hipótesis, se cree que la presencia de este material de partida es beneficiosa para permitir que el catalizador permanezca activo. Ya que se cree que sin la presencia del éter vinílico o éter alílico (y/o debido a la presencia del producto epoxidado y/u oxidante sin ningún material de partida), el catalizador tiene una actividad reducida. Además, se cree que la presencia del producto epoxidado y/u oxidante sin ningún material de partida presente también reducirá la actividad del catalizador.

35 Las condiciones de reacción para la oxidación catalítica las puede determinar rápidamente un experto en la técnica. La epoxidación se lleva a cabo con presión o a presión atmosférica. Se cree que la reacción es exotérmica y puede ser necesario el enfriamiento del medio de reacción. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en cualquier punto de -5°C a 40°C, preferiblemente de 5°C a 30°C.

40 La relación molar de un éter vinílico o alílico al oxidante afecta a la reacción y a los productos de la reacción. Por ejemplo, si se usa demasiado oxidante, tal como puede usarse peróxido de hidrógeno, entonces la selectividad hacia el epóxido deseado se reduce debido a la producción de productos secundarios indeseables, tales como dioles, o implica un consumo de oxidante significativo. Si no se usa suficiente oxidante, entonces el número de recambio es subóptimo. Por lo tanto, esto es significativamente diferente de las condiciones de blanqueo descritas en la técnica anterior, donde se usan cantidades excesivas de un oxidante, tal como peróxido de hidrógeno. La relación molar de un éter vinílico o éter alílico a un oxidante, tal como peróxido de hidrógeno, puede estar en el intervalo de más de 1:2. En una realización, la relación molar de un éter vinílico o éter alílico a un oxidante, tal como peróxido de hidrógeno, puede estar en el intervalo de más de 1:1,2 a aproximadamente 12:1, tal como de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 (o alternativamente de aproximadamente 1:1,2 a aproximadamente 2:1 o de 2:1 a 12:1), por ejemplo, aproximadamente 1:1. Preferiblemente el éter se usa en exceso frente al oxidante.

45 El material de partida usado en el procedimiento de la presente invención puede ser un éter vinílico o alílico basado en un monoalcohol, un diol, un triol, un tetraol o un polirol. Por lo tanto, están incluidos éteres que tienen más de un grupo éter dentro de la molécula. Se puede basar en un alcohol alifático o aromático. Más preferiblemente, se usan

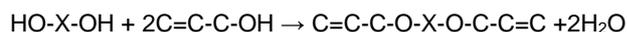
éteres de divinilo o éteres de dialilo de dioles, tales como éter de divinilo de monoetilenglicol o éter de divinilo de polietilenglicol. Tiene una importancia similar el éter de divinilo o éter de dialilo del bisfenol A o bisfenol F o polioles aromáticos similares. También tienen interés los tri y tetraéteres, p. ej., de pentaeritritol y de azúcares comunes.

Preferiblemente el material de partida es un éter de fórmula general:

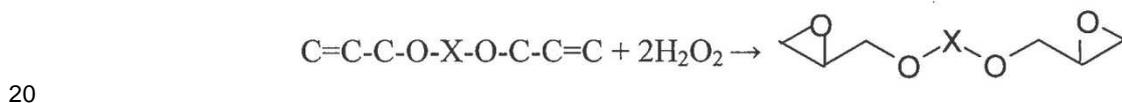
- 5 $O(CH=CH_2)_2;$ $R(OCH=CH_2)_2;$
 $O(CH_2CH=CH_2)_2;$ $R(OCH_2CH=CH_2)_2;$
 $R'OCH=CH_2;$ o
 $R'OCH_2CH=CH_2;$

- 10 en donde R es un radical de uno o más átomos de carbono que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos (tales como oxígeno, nitrógeno o silicio), y R' es un radical bivalente de uno o más átomos de carbono que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, que puede llevar uno o más grupos sustituyentes viniloxi o aliloxi. Los ejemplos adecuados incluyen éter de divinilo, éter de dialilo, éter de alilo y n-butilo, éter de n-butilo y vinilo, éter de vinilo y alilo, éter de etilo y vinilo, diéter de etileno y divinilo, diéter de 1,4-diglicidilo y butileno, tetraéter de tetraalilo y pentaeritritol, y combinaciones de los mismos.

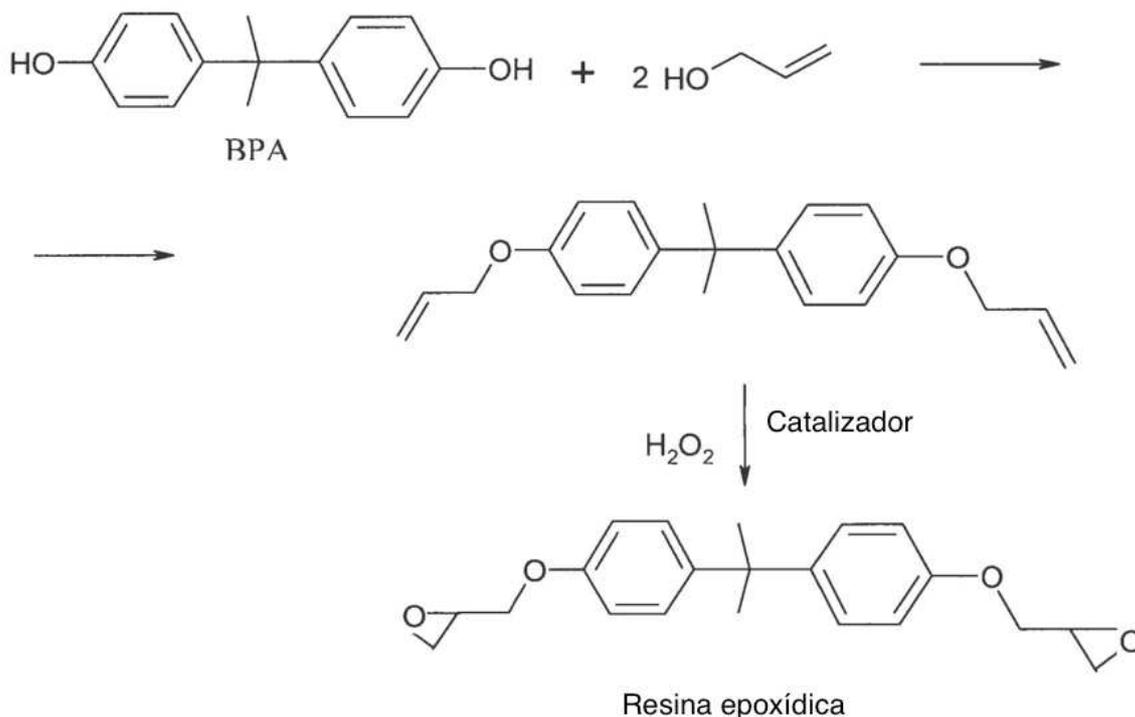
- 15 Tienen interés particular como material de partida los dioles funcionalizados con grupos alílicos. Estos productos se pueden producir, por ejemplo, en un procedimiento de dos etapas. Por ejemplo, durante una primera etapa se pueden preparar éteres por deshidratación de alcoholes.



Durante una 2ª etapa se puede llevar a cabo la epoxidación de los éteres.



Tiene un interés similar la conversión del bisfenol A (BPA) o bisfenol F (BPF). Como se muestra en el siguiente esquema de reacción, el BPA (esquema de reacción) puede reaccionar con alcohol alílico con el fin de formar los correspondientes éteres. Le seguirá la epoxidación de los éteres con el fin de formar las correspondientes resinas epoxídicas

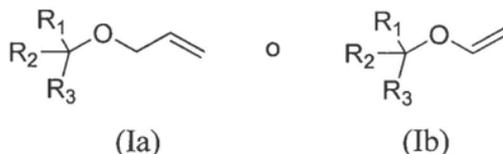


Mediante un procedimiento similar, el BPF puede reaccionar con alcohol alílico con el fin de formar los correspondientes éteres. Los éteres de vinilo de BPA, por ejemplo, se pueden producir mediante la reacción de cloruro de vinilo con un alcóxido del BPA, por la reacción de Williamson bien conocida, como se describe en "Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure" 5ª edición M. Smith, J. March.

- 5 Los productos de epoxidación de los éteres de vinilo se cree que son nuevos. Por consiguiente, esta invención se refiere también a dichos éteres de epoxietilo nuevos.

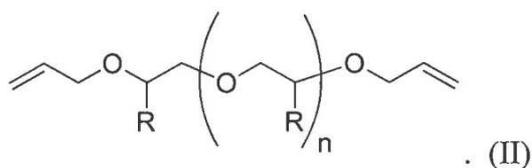
Por lo tanto, las categorías de éteres vinílicos y alílicos usados de forma adecuada en la presente invención, incluyen las siguientes.

- 10 En una realización, los éteres alílicos y éteres vinílicos son éteres de mono, bis (di), tris (tri) y polialilo y éteres de mono, bis (di), tris (tri) y polivinilo de alcoholes alifáticos. Los éteres alílicos o éteres vinílicos de alcoholes alifáticos pueden tener sustitución primaria, secundaria o terciaria. Los éteres alílicos y vinílicos de alcoholes alifáticos pueden tener al menos las siguientes estructuras (Ia) y (Ib) donde R_1 , R_2 , R_3 comprende cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo orgánico que tiene uno o más átomos de carbono, tal como de 1 a 20 átomos de carbono. Cada uno de los grupos orgánicos puede ser un grupo orgánico lineal, ramificado o cíclico. Cada uno de los grupos orgánicos puede ser además un grupo orgánico sustituido con un grupo alilo incluyendo un grupo éter alílico, un grupo vinilo incluyendo un grupo éter vinílico, un grupo alcohol, un átomo de halógeno y combinaciones de los mismos. El grupo orgánico puede contener además un átomo que no es carbono, incluyendo un átomo de oxígeno (un grupo éter), un átomo de azufre (un grupo tiol), un átomo de nitrógeno (un grupo amino), y combinaciones de los mismos.



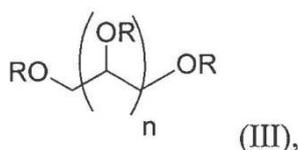
- 25 Los ejemplos de dichos compuestos son, si es posible, éteres de monoalilo, dialilo y trialilo de trimetilopropano, glicerina, 1,4-butanodiol, ciclohexano-dimetanol, 1,6-hexanodiol, n-butanol, 1-decanol, 2-butoxietanol, 2-etilhexanol, 3-dietilamino-1,2-propanodiol, dibromoneopentilglicol, butil-diglicol, neopentilglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, trimetiloletano, 4;4'-(propano-2,2-diil)diciclohexanol, diglicerina, 2-butanol, y combinaciones de los mismos. Los éteres alílicos de alcoholes grasos que tienen entre 8 (C_8) y 15 (C_{15}) átomos de carbono, incluyendo alcoholes que tienen C_8 - C_{10} , C_{12} - C_{14} , y C_{13} - C_{15} átomos de carbono, también se pueden usar en el procedimiento descrito en la presente memoria.

Los compuestos éteres adicionales representados en esta categoría incluyen éteres de mono, bis (di), tris (tri) y polialilo de poliglicoles donde n es de 1 a 100, tal como 7, preparados a partir de la estructura (II) de:



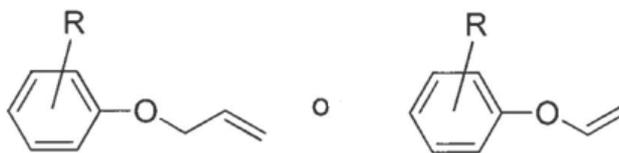
y éteres de polialilo de aceites, los cuales en un ejemplo, un éter de polialilo de aceite de ricino puede formar un éter de poliglicidilo de aceite de ricino después de reaccionar con el oxidante en presencia del complejo de manganeso.

Otra clase de sustrato son los éteres de polialilo o polivinilo derivados de hidratos de carbono, que tienen la estructura (III):



- 40 en donde cada R es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo vinilo o un grupo alilo, siendo al menos un R un grupo vinilo o un grupo alilo. Los éteres de polialilo o polivinilo de alcoholes de azúcares incluyen además sus derivados. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen éteres de polialilo o polivinilo de arabitol (5 carbonos), xilitol (5 carbonos), ribitol (5 carbonos), eritritol (4 carbonos), treitol (4 carbonos), manitol (6 carbonos), dulcitol (6 carbonos) y sorbitol (6 carbonos), tal como un éter de tetraalilo de sorbitol.

Otra categoría de sustrato adecuado son los éteres de mono, bis (di), tris (tri) y polialilo y mono, bis (di), tris (tri) y polivinilo de derivados de fenol y alcoholes bencílicos. Esto incluye derivados de fenol de monofenol, bisfenol, trisfenol y polifenol que tienen al menos una estructura como se describe a continuación, donde R es un átomo de carbono, hidrógeno, halógeno, nitrógeno, azufre u oxígeno, situado en la posición orto, meta o para con respecto al grupo alilo:



Esto incluye, si es posible éteres de monoalilo, dialilo y trialilo de fenol, 4-*terc*-butilfenol, 2,4-dibromofenol, 4-(1,1,3,3)-tetrametilbutilfenol, 4-(2-fenilisopropil)fenol, nonilfenol, *o*-cresol, *p*-metoxifenol, bisfenol A, tetrabromo-bisfenol A, bisfenol S, bisfenol F, bisfenol P, bisfenol M, *p*-*terc*-butilfenol, resorcina, fenol estirenado, tetrafeniletano, trisfenol, alcohol bencílico, y combinaciones de los mismos. También se pueden usar versiones hidrogenadas de los compuestos anteriores, por ejemplo, bisfenol A hidrogenado. Los ejemplos de versiones halogenadas de los compuestos anteriores incluyen tetrabromo-bisfenol A y fluorobisfenol A, entre otros. Un ejemplo de una versión sustituida en el nitrógeno de los compuestos anteriores es (N,N)-dialil-*p*-aminofenol.

Compuestos éteres adicionales representados en esta categoría incluyen éteres alílicos de compuestos de novolac. Los ejemplos del fenol usado para formar resina novolac incluyen fenol, *m*-cresol, *p*-cresol, *o*-cresol, xilenoles tales como 2,3-xilenol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol y 3,4-xilenol; alquilfenoles tales como *m*-etilfenol, *p*-etilfenol, *o*-etilfenol, 2,3,5-trimetilfenol, 2,3,5-trietilfenol, 4-*terc*-butilfenol, 3-*terc*-butilfenol, 2-*terc*-butilfenol, 2-*terc*-butil-4-metilfenol y 2-*terc*-butil-5-metilfenol; alcoxifenoles tales como *p*-metoxifenol, *m*-metoxifenol, *p*-etoxifenol, *m*-etoxifenol, *p*-propoxifenol y *m*-propoxifenol; isopropenilfenoles tales como *o*-isopropenilfenol, *p*-isopropenilfenol, 2-metil-4-isopropenilfenol y 2-etil-4-isopropenilfenol; arilfenoles tales como fenilfenol; y polihidroxifenoles tales como 4,4'-dihidroxibifenilo, bisfenol A, resorcinol, hidroquinona y pirogalol. Estos fenoles se pueden usar de forma individual o en combinaciones de dos o más compuestos. De los fenoles anteriores se prefieren el *m*-cresol, *p*-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol y 2,3,5-trimetilxilenol.

Los ejemplos de dichos novolac son éteres de polialilo de novolac fenólico, y derivados de los mismos, tales como éteres de polialilo de novolac de dicitlopentadieno, éteres de polialilo denovolac de *o*-cresol, éteres de polialilo de novolac de bisfenol A-formaldehído y éteres de polialilo de novolac de bisfenol F-formaldehído.

Uno o más de los compuestos anteriores éteres alílicos, éteres vinílicos, se pueden usar respectivamente como el éter alílico, éter vinílico, en el procedimiento descrito en la presente memoria. Además, se pueden usar uno o más éteres alílicos, éteres vinílicos, o ambos para la reacción. En una realización, pueden estar presentes un éter alílico y un éter vinílico en las reacciones del procedimiento descrito en la presente memoria, en una molécula o en dos o más moléculas. Además, se pueden usar respectivamente uno o más de los respectivos éteres alílicos y uno o más de los éteres vinílicos en la reacción como se ha descrito antes.

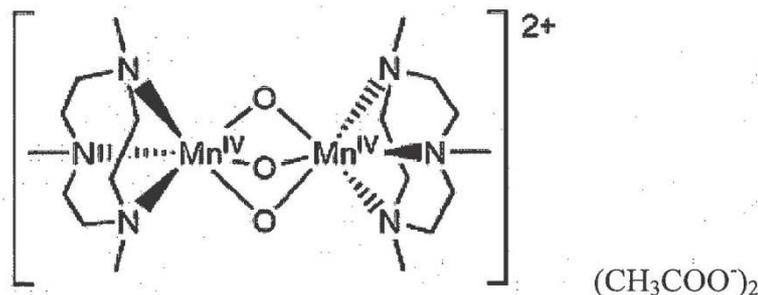
La oxidación catalítica se puede llevar a cabo en un procedimiento discontinuo, en un procedimiento continuo o en un procedimiento semicontinuo. De hecho, el procedimiento se puede modificar en diferentes aspectos sin salirse de la esencia de la invención.

La oxidación catalítica se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado común equipado con un medio de agitación. El catalizador, el medio de reacción acuoso y los reaccionantes se pueden añadir en lotes o los reacciones se pueden añadir a lo largo de un periodo de tiempo. Si se añade peróxido de hidrógeno durante la reacción, entonces se añade a la fase orgánica (agitada) que comprende el reaccionante, si hay, o al medio de reacción acuoso (agitado). En las operaciones (semi)continuas, se pueden usar diferentes corrientes de reciclado para controlar las condiciones de reacción (mantenidas a una temperatura entre -5°C y 40°C) y para optimizar la velocidad de producción.

A modo de ejemplo general, se describen en lo sucesivo las oxidaciones catalíticas de éter de alilo y *n*-butilo y éter de *n*-butilo y vinilo. Los siguientes ejemplos ilustrarán de forma más completa realizaciones seleccionadas de esta invención. Todas las partes, porcentajes y proporciones a las que se hace referencia en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas son en peso salvo que se indique lo contrario.

Parte experimental

La oxidación catalítica se puede llevar a cabo con un complejo de manganeso binuclear como catalizador, de fórmula:



5 En los ejemplos de acuerdo con la invención, se puede usar un tampón de oxalato/ácido oxálico, con H₂O₂ acuoso al 35% como oxidante, y agua (pura) como medio de reacción acuoso. Los experimentos se pueden llevar a cabo con éter de alilo y n-butilo y con éter de n-butilo y vinilo como materiales de partida. Los ejemplos 1 y 2 ilustran cómo se puede llevar a cabo la invención.

Ejemplo 1

La epoxidación catalítica del éter de alilo y n-butilo se puede llevar a cabo con [(TmTacn)₂Mn^{IV}₂(μ-O)₃]²⁺(CH₃COO⁻)₂ como catalizador a 5°C en un reactor de vidrio de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, camisa de enfriamiento y una válvula en el fondo.

10 La relación de catalizador:cocatalizadores puede ser 1:60. Por lo tanto, se pueden añadir aproximadamente 23 μmol de catalizador en 100 ml de agua, seguido de la adición de 0,675 mmol de oxalato de sodio y 0,675 mmol de ácido oxálico al reactor de vidrio en condiciones de agitación. La reacción se puede iniciar con la adición de H₂O₂ diluido como oxidante. Se debe añadir un total de 300 mmol de oxidante, por ejemplo, con un caudal de 10 ml/h a la solución de reacción. La adición del oxidante se puede completar en el espacio de las primeras 2,8 h y se puede
15 continuar la reacción después durante un periodo corto. Después de la reacción se puede analizar la solución acuosa en el reactor para determinar el nivel residual de H₂O₂. El peróxido de hidrógeno sin reaccionar en el reactor se puede inactivar con Na₂SO₃. Después se pueden analizar la solución acuosa y orgánica en el reactor por GC para determinar la cantidad de epoxidación de la reacción.

Ejemplo 2

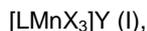
20 La epoxidación catalítica del éter de n-butilo y vinilo se puede llevar a cabo de forma similar al ejemplo 1. La reacción se puede llevar a cabo con [(TmTacn)₂Mn^{IV}₂(μ-O)₃]²⁺(CH₃COO⁻)₂ como catalizador a 5°C en un reactor de vidrio de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, camisa de enfriamiento y una válvula en el fondo.

25 La reactividad y la selectividad del producto para el éter de etilo y vinilo se espera que sea menor que la del correspondiente éter de etilo y alilo. Esto se debe al hecho de que el enlace C=C en el grupo vinilo está conjugado con el enlace C-O haciéndolo más deficiente electrónicamente que el C=C en el grupo alilo. Después de la reacción se puede analizar la solución acuosa en el reactor para determinar el nivel residual de H₂O₂. El peróxido de hidrógeno sin reaccionar en el reactor se puede inactivar con Na₂SO₃. Después se pueden analizar la solución acuosa y orgánica en el reactor por GC.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la fabricación de un éter de epoxietilo o un éter de glicidilo, que comprende:

- 5 hacer reaccionar un éter vinílico o un éter alílico con un oxidante en presencia de un complejo de manganeso soluble en agua en un medio de reacción acuoso, en donde el complejo de manganeso soluble en agua comprende un catalizador de oxidación, caracterizado porque el complejo de manganeso soluble en agua es un complejo mononuclear de fórmula general (I):



o un complejo binuclear de fórmula general (II):



- 10 en donde Mn es un manganeso; L o cada L independientemente es un ligando polidentado, cada X independientemente es una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación puente, en donde Y comprende un contraión no coordinante, y en donde la reacción se lleva a cabo a un pH en el intervalo de 1,0 a 6,0.

- 15 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde cada X es independientemente una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación puente, seleccionado del grupo que consiste en: RO^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NCS^- , N_3^- , I_3^- , NH_3 , NR_3 , RCOO^- , RSO_3^- , RSO_4^- , OH^- , O^{2-} , O_2^{2-} , HOO^- , H_2O , SH^- , CN^- , OCN^- y S_4^{2-} y combinaciones de los mismos, en donde R es un radical $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ seleccionado del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, bencilo y combinaciones de los mismos.

- 20 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde cada ligando polidentado se selecciona independientemente de compuestos acíclicos que contienen al menos 7 átomos de la cadena principal o compuestos cíclicos que contienen al menos 9 átomos en el anillo, en donde cada ligando polidentado tiene 3 átomos de nitrógeno con los átomos de nitrógeno separados por al menos dos átomos de carbono.

4.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde se usa un complejo de manganeso binuclear soluble en agua como un catalizador de oxidación.

- 25 5.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador se usa en una relación molar de catalizador (Mn) frente a peróxido de hidrógeno de 1:10 a 1:10.000.000.

6.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el medio de reacción acuoso es una fase de agua, que comprende menos de 10% en volumen de codisolventes.

- 30 7.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el medio de reacción acuoso comprende además un sistema de tampón y un pH en el intervalo de 1,0 a 6,0.

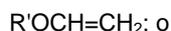
8.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la reacción se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de -5°C a 40°C .

9.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el peróxido de hidrógeno se usa como una solución acuosa en una concentración de 15% a 98%.

- 35 10.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el éter vinílico o el éter alílico comprende una molécula de monoalcohol, un diol, un triol, un tetraol o un poliol que contiene uno o más grupos éter dentro de la molécula.

11.- El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el éter vinílico o el éter alílico comprende un alcohol alifático o aromático.

- 40 12.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el éter vinílico o el éter alílico comprende la fórmula general:



- 45 $\text{R}'\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2;$

en donde R es un radical de uno o más átomos de carbono que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, y R' es un radical divalente de uno o más átomos de carbono.

- 13.- El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el éter vinílico o el éter alílico se selecciona de éteres de alcoholes alifáticos, poliglicoles, alcoholes grasos, hidratos de carbono, alcoholes bencílicos, derivados de fenol, resinas novolac, y combinaciones de los mismos.
- 5 14.- El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el éter vinílico o el éter alílico se selecciona del grupo que consiste en éter de divinilo, éter de dialilo, éter de alilo y n-butilo, éter de n-butilo y vinilo, éter de vinilo y alilo, éter de etilo y vinilo, diéter de etileno y divinilo, y combinaciones de los mismos.
- 15.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el peróxido de hidrógeno se añade al medio de reacción acuoso a una velocidad aproximadamente igual a la velocidad de reacción de la oxidación catalítica.
- 10 16.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde la relación molar de un éter vinílico o el éter alílico al oxidante es de más de 1:2 a aproximadamente 12:1.