

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 165**

51 Int. Cl.:

**C07C 41/03** (2006.01)

**B01J 27/053** (2006.01)

**C07C 43/13** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2010 PCT/JP2010/052397**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2010 WO10098244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2010 E 10746125 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2402302**

54 Título: **Procedimiento para producir un compuesto de éter**

30 Prioridad:

**24.02.2009 JP 2009041127**  
**11.12.2009 JP 2009282125**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.03.2018**

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)**  
**14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome Chuo-Ku**  
**Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUMOTO, TOMOTAKA;**  
**NISHI, TAKAFUMI y**  
**UNO, MITSURU**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 658 165 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

Procedimiento para producir un compuesto de éter

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir compuestos de éter a partir de un compuesto que contiene grupo hidroxilo y un compuesto epoxi de manera eficiente y simplificada.

10 **Antecedentes de la invención**

Hasta ahora, se han producido éteres de  $\beta$ -halohidrina haciendo reaccionar un compuesto que contiene grupo hidroxilo y un compuesto epoxi, por ejemplo, haciendo reaccionar un alcohol y  $\alpha$ -epihalohidrina en presencia de un catalizador de ácido. Como catalizador de ácido, existen ácidos de Brønsted homogéneos, ácidos de Lewis homogéneos, ácidos sólidos heterogéneos conocidos o similares.

Sin embargo, en la reacción que usa los ácidos de Brønsted homogéneos tales como ácido sulfúrico, tienden a producirse problemas tales como una baja tasa de conversión de la  $\alpha$ -epihalohidrina.

20 Además, en la reacción que usa los ácidos de Lewis homogéneos tales como los catalizadores que contienen tetracloruro de estaño, trifluoruro de boro, un alcóxido de aluminio, fenoles o ácidos sulfónicos (remítase al documento JP 10-36307A), tiende a producirse el problema de que la  $\alpha$ -epihalohidrina reacciona adicionalmente con un éter de halodrina producido provocando de ese modo una adición excesiva de  $\alpha$ -epihalohidrina al mismo. Además, cuando el catalizador de ácido de Lewis está en forma de un cloruro de metal, tienden a producirse  
25 problemas tales como desactivación del catalizador debido a alcoholisis del mismo, y reacción de la  $\alpha$ -epihalohidrina con un grupo cloro liberado de la misma. Además, cuando se usa un ácido de Lewis de alta actividad tal como trifluoruro de boro, tienden a producirse problemas tales como reacciones secundarias, por ejemplo, polimerización de la  $\alpha$ -epihalohidrina, etc.

30 Además, en las reacciones que usan los catalizadores de ácido de Brønsted o catalizadores de ácido de Lewis homogéneos, estos catalizadores se retiran tras la finalización de la reacción mediante etapas que incluyen neutralización con álcalis y filtración. En estas etapas, si los álcalis se usan en una cantidad excesiva en relación con los ácidos como catalizadores, el éter de halohidrina producido tiende a experimentar una descomposición no deseable. Por tanto, la etapa de neutralización debe controlarse estrictamente, de manera que la retirada de los  
35 catalizadores se vuelve extremadamente complicada.

Por otro lado, como métodos que usan los ácidos sólidos heterogéneos, se conoce el método que usa sales de ácidos fosfórico de zirconio (remítase al documento JP 47-20606B), el método que usa un óxido de metal compuesto (remítase al documento JP 54-14910A), el método que usa una arcilla activada (remítase al documento JP 7-133269A) o similares. Estos catalizadores de ácido sólido heterogéneos tienden a ser de fácil retirada. Sin embargo, puesto que los catalizadores de ácido sólido heterogéneos tienen generalmente una baja actividad catalítica, tiende a producirse el problema de que debe usarse una gran cantidad del catalizador de ácido sólido o una gran cantidad de los alcoholes en la reacción para producir éter de  $\beta$ -halohidrina con un alto rendimiento, y además se prolonga el tiempo de reacción.

45 Los documentos USP 4.727.199, USP 4.873.017 y USP 5.025.094 divulgan el método en el que un compuesto epoxi y un compuesto que contiene hidrógeno activo se someten a reacción de alcoxilación en presencia de un catalizador heterogéneo formado por un óxido de metal unido a anión tal como una zircona sulfatada no cristalina, así como una composición obtenida por el método.

50 El documento US 4.727.199 A se refiere a la alcoxilación de compuestos de hidrógeno activo, tales como alcoholes o dioles primarios o secundarios usando catalizadores de óxido de metal unido a anión sólidos, tales como, catalizador de oxisulfato de zirconio. Los catalizadores se preparan tratando óxido de zirconio hidratado con disoluciones de sulfato, fosfato, nitrato o tetrafluoroborato y calcinando en aire a de 300°C a 950°C. Se dice que los  
55 catalizadores amorfos proporcionan productos de peso molecular limitado. Se emplean temperaturas de reacción de 50°C a 140°C para la alcoxilación.

**Sumario de la invención**

60 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un compuesto de éter que incluye la etapa de hacer reaccionar un compuesto que contiene grupo hidroxilo con un compuesto epoxi en presencia de un óxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica sobre el que se soporta un ion sulfato, en el que

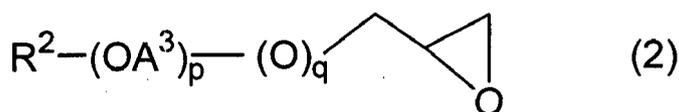
el compuesto que contiene grupo hidroxilo está representado por la siguiente fórmula general (1):

65



en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono;  $A^1$  es un grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;  $A^2$  es un grupo alcanodiilo que contiene grupo hidroxilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y  $n$  y  $m$  representan grados de polimerización promedio del grupo  $OA^1$  y el grupo  $OA^2$ , respectivamente, en la que  $n$  es un número de 0 hasta 20 y  $m$  es un número de 0 hasta 2,

el compuesto epoxi es una  $\alpha$ -epihalohidrina y/o un compuesto 1,2-epoxi representado por la siguiente fórmula general (2):



en la que  $R^2$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono;  $A^3$  es un grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;  $p$  es un número de 0 hasta 20; y  $q$  es un número 0 ó 1, y

el metal del grupo 4 de la tabla periódica es zirconio,

caracterizado porque

la suma de las intensidades de difracción  $I_{total} = (I_{28,3} + I_{30,3} + I_{31,5})$  del óxido de metal es de 2000 cps (conteos por segundo) o más tal como se mide sometiendo el óxido de metal a análisis de difracción de rayos X de polvo,

en el que  $I_{28,3}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular monoclinico (-111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 28,3^\circ$ ,  $I_{30,3}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular tetragonal (111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 30,3^\circ$ , e  $I_{31,5}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular monoclinico (111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 31,5^\circ$ ,

en el que el valor de  $I_{total}$  se obtiene con los procedimientos y las condiciones de medición descritos en los ejemplos más adelante.

### Breve descripción del dibujo

La figura 1 muestra un espectro de difracción de rayos X de óxido de zirconio sulfatado usado en los ejemplos 1 y 2, y un espectro de difracción de rayos X de óxido de zirconio sulfatado usado en los ejemplos comparativos 5 y 6.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un compuesto de éter a partir de un compuesto que contiene grupo hidroxilo y un compuesto epoxi de manera eficiente y simplificada.

Los presentes inventores han encontrado que cuando se hace reaccionar el compuesto que contiene grupo hidroxilo con el compuesto epoxi en presencia de un óxido cristalino de zirconio sobre el que se soporta un ion sulfato, el compuesto de éter objetivo puede obtenerse en un corto periodo de tiempo con un rendimiento extremadamente alto, y tras la finalización de la reacción, el catalizador puede retirarse fácilmente de la mezcla de reacción resultante.

Es decir, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un compuesto de éter que incluye la etapa de hacer reaccionar un compuesto que contiene grupo hidroxilo con un compuesto epoxi en presencia de un óxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica sobre el que se soporta un ion sulfato, en el que la suma de las intensidades de difracción  $I_{total} = (I_{28,3} + I_{30,3} + I_{31,5})$  del óxido de metal es de 2000 cps (conteos por segundo) o más tal como se mide sometiendo el óxido de metal a análisis de difracción de rayos X de polvo,

en el que  $I_{28,3}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular monoclinico (-111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 28,3^\circ$ ,  $I_{30,3}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular tetragonal (111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 30,3^\circ$ , e  $I_{31,5}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular monoclinico (111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 31,5^\circ$ ,

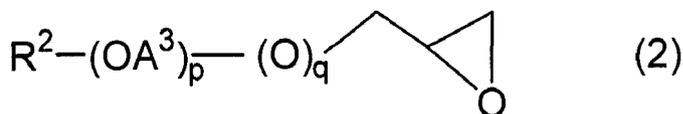
el compuesto que contiene grupo hidroxilo está representado por la siguiente fórmula general (1):



en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono;  $A^1$  es un grupo alcanodiilo que tiene

de 2 a 4 átomos de carbono;  $A^2$  es un grupo alcanodiilo que contiene grupo hidroxilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y n y m representan grados de polimerización promedio del grupo  $OA^1$  y el grupo  $OA^2$ , respectivamente, en la que n es un número de 0 hasta 20 y m es un número de 0 hasta 2,

- 5 el compuesto epoxi es una  $\alpha$ -epihalohidrina y/o un compuesto 1,2-epoxi representado por la siguiente fórmula general (2):



- 10 en la que  $R^2$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono;  $A^3$  es un grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; p es un número de 0 hasta 20; y q es un número 0 ó 1, y

el metal del grupo 4 de la tabla periódica es zirconio.

- 15 (Compuesto que contiene grupo hidroxilo)

El compuesto que contiene grupo hidroxilo usado en la presente invención es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1):

- 20  $R^1-(OA^1)_n-(OA^2)_m-OH$  (1)

en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono;  $A^1$  es un grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;  $A^2$  es un grupo alcanodiilo que contiene grupo hidroxilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y n y m representan grados de polimerización promedio del grupo  $OA^1$  y el grupo  $OA^2$ , respectivamente, en el que n es un número de 0 hasta 20 y m es un número de 0 hasta 2.

- En la fórmula general (1), desde el punto de vista de buenas propiedades del compuesto de éter como producto objetivo,  $R^1$  es (i) un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene preferiblemente de 2 a 22 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono y todavía más preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono; (ii) un grupo alqueno lineal, ramificado o cíclico que tiene preferiblemente de 2 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 24 átomos de carbono y todavía más preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono; o (iii) un grupo aromático sustituido o no sustituido. En el caso en el que  $R^1$  sea un grupo ramificado, el número y las posiciones de las cadenas ramificadas del mismo no están particularmente limitados.

- 35 Además, los ejemplos de los grupos sustituyentes que pueden unirse a  $R^1$  incluyen átomos de halógeno tales como un átomo de flúor y un átomo de cloro, un grupo hidroxilo y un grupo alcoxilo.

- Ejemplos específicos de los grupos alquilo como  $R^1$  incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, isopropilo, 2-etilhexilo, 3,5-dimetilhexilo, 3,5,5-trimetilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo y ciclooctilo.

- Ejemplos específicos de los grupos alqueno como  $R^1$  incluyen grupos alilo, oleilo, linoleilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo y ciclooctenilo.

- Ejemplos específicos de los grupos aromáticos sustituidos o no sustituidos como  $R^1$  incluyen grupos fenilo, fenilmetilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo y naftilo.

- En la fórmula general (1),  $A^1$  es un grupo alcanodiilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono y más preferiblemente 2 átomos de carbono desde el punto de vista de buenas propiedades del compuesto de éter resultante como producto objetivo. Los ejemplos específicos del grupo alcanodiilo como  $A^1$  incluyen un grupo etileno, un grupo trimetileno y un grupo propan-1,2-diilo. Entre estos grupos alcanodiilo, se prefiere un grupo etileno.

- Además, en la fórmula general (1),  $A^2$  es un grupo alcanodiilo lineal o ramificado que contiene grupo hidroxilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono y más preferiblemente 3 átomos de carbono desde el punto de vista de buenas propiedades del compuesto de éter resultante como producto objetivo. Los ejemplos específicos del grupo alcanodiilo que contiene grupo hidroxilo como  $A^2$  incluyen un grupo hidroxipropan-1,2-diilo y similares.

- Además, en la fórmula general (1), desde el punto de vista de buenas propiedades del compuesto de éter resultante como producto objetivo, n es un número de 0 hasta 20, preferiblemente de 0 hasta 8, más preferiblemente de 0 hasta 3 y todavía más preferiblemente 0, mientras que m es un número de 0 hasta 2, preferiblemente 0 ó 1 y más

preferiblemente 0.

Los grupos OA<sup>1</sup> plurales y los grupos OA<sup>2</sup> plurales que están presentes en una molécula del compuesto que contiene grupo hidroxilo pueden ser respectivamente iguales o diferentes entre sí.

Ejemplos adecuados del compuesto que contiene grupo hidroxilo representado por la fórmula general (1) incluyen (a) alcoholes, (b) monoalquil éteres de alquilenglicol y (c) gliceril éteres.

Ejemplos específicos de los alcoholes (a) incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, nonadecanol, eicosanol, isopropanol, 2-etilhexanol, 3,5-dimetilhexanol, isodecanol, isododecanol, alcohol alílico, alcohol oleílico, alcohol linolenílico, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, fenilmetanol, fenol y naftol. Entre estos alcoholes, se prefieren uno o más alcoholes seleccionados el grupo que consiste en pentanol, octanol, decanol, dodecanol (alcohol laurílico), tetradecanol, hexadecanol y 2-etilhexanol.

Ejemplos específicos de los monoalquil éteres de alquilenglicol (b) incluyen monometil éter de etilenglicol, monohexil éter de etilenglicol, monoestearil éter de etilenglicol, monometil éter de propilenglicol, monohexil éter de propilenglicol, monoocil éter de propilenglicol, monododecil éter de propilenglicol, monododecil éter de polietilenglicol, monomiristil éter de polietilenglicol, monopalmitil éter de polietilenglicol y monododecil éter de polipropilenglicol.

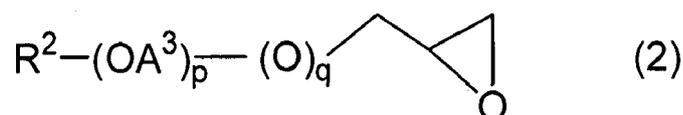
Ejemplos específicos de los gliceril éteres (c) incluyen etil gliceril éter, hexil gliceril éter, 2-etilhexil gliceril éter, octil gliceril éter, decil gliceril éter, lauril gliceril éter, estearil gliceril éter, isoestearil gliceril éter, monododecil éter de diglicerol y monododecilmonoglicerol éter de etilenglicol.

Estos compuestos que contienen grupo hidroxilo pueden usarse solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los mismos.

El compuesto que contiene grupo hidroxilo se usa preferiblemente en una cantidad de 0,8 hasta 10,0 mol por 1 mol del compuesto epoxi. Desde el punto de vista de una alta reactividad de la eterificación y una alta productividad del compuesto de éter objetivo, la cantidad del compuesto que contiene grupo hidroxilo usado es más preferiblemente de 1,0 hasta 3,0 mol, todavía más preferiblemente de 1,0 hasta 2,0 mol, todavía además más preferiblemente de 1,1 hasta 1,8 mol y especialmente de manera preferible de 1,1 hasta 1,3 mol por 1 mol del compuesto epoxi.

< Compuesto epoxi >

El compuesto epoxi usado en la presente invención es una  $\alpha$ -epihalohidrina tal como  $\alpha$ -epiclorhidrina,  $\alpha$ -epibromhidrina y  $\alpha$ -epiyodhidrina, y/o un compuesto 1,2-epoxi representado por la siguiente fórmula general (2):



en la que R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono; A<sup>3</sup> es un grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; p es un número de 0 hasta 20; y q es un número 0 ó 1.

Ejemplos específicos y ejemplos adecuados del grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono que está representado por R<sup>2</sup> en la fórmula general (2) son iguales que los ejemplos específicos y ejemplos adecuados del grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono que está representado por R<sup>1</sup> en la fórmula general (1).

Además, ejemplos específicos y ejemplos adecuados del grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono que está representado por A<sup>3</sup> en la fórmula general (2) son iguales que los ejemplos específicos y ejemplos adecuados del grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono que está representado por A<sup>1</sup> en la fórmula general (1).

En la fórmula general (2), p es un número de 0 hasta 20. Desde el punto de vista de buenas propiedades del compuesto de éter resultante, p es preferiblemente un número de 0 hasta 8, más preferiblemente desde 0 hasta 3 y todavía más preferiblemente 0, mientras que q es un número de 0 ó 1, y preferiblemente 1.

Entre los compuestos 1,2-epoxi representados por la fórmula general (2), se prefieren alquil glicidil éteres en los que R<sup>2</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 18 átomos de carbono y especialmente de manera preferible de 6 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos específicos del compuesto epoxi usado adecuadamente en la presente invención incluyen uno o más compuestos seleccionado del grupo que consiste en epiclorhidrina, 2-etilhexil glicidil éter y dodecil glicidil éter.

El método de añadir el compuesto epoxi no está particularmente limitado. Por ejemplo, pueden usarse diversos métodos de adición tales como adición colectiva (de una vez) y adición dividida (intermitente), y goteo continuo o goteo dividido (intermitente) en la presente invención. La reacción entre el compuesto que contiene grupo hidroxilo y el compuesto epoxi es una reacción exotérmica. Por tanto, desde el punto de vista de controlar bien la reacción, el compuesto epoxi se añade preferiblemente al compuesto que contiene grupo hidroxilo con agitación mediante o bien el método de adición dividida (intermitente) o bien el método de goteo dividido (intermitente) y más preferiblemente mediante el método de goteo dividido (intermitente).

10 <Óxido cristalino del metal del grupo 4 de la tabla periódica sobre el que se soporta ion sulfato>

En la presente invención, se usa un óxido de zirconio como óxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica sobre el que se soporta un ion sulfato, que satisface la condición de que la suma de las intensidades de difracción  $I_{total} = (I_{28,3} + I_{30,3} + I_{31,5})$  de la intensidad de difracción de un plano reticular cristalino (111) y la intensidad de difracción de un plano reticular cristalino (-111) del óxido de metal (a continuación en el presente documento denominado de manera ocasional meramente "I<sub>total</sub>") es de 2000 cps (conteos por segundo) o más tal como se mide sometiendo el óxido de metal a análisis de difracción de rayos X de polvo (a continuación en el presente documento denominado de manera ocasional meramente "óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino").

20  $I_{total}$  de zircona como óxido de metal del grupo 4 se representa mediante la siguiente fórmula de cálculo (1):

$$I_{total} = (I_{28,3} + I_{30,3} + I_{31,5}) \quad 1$$

en la que  $I_{28,3}$  representa la intensidad de difracción de un plano reticular monoclinico (-111) de la zircona (a un ángulo de difracción  $2\theta = 28,3^\circ$ ),  $I_{30,3}$  representa la intensidad de difracción de un plano reticular tetragonal (111) de la zircona (a un ángulo de difracción  $2\theta = 30,3^\circ$ ), e  $I_{31,5}$  representa la intensidad de difracción de un plano reticular monoclinico (111) de la zircona (a un ángulo de difracción  $2\theta = 31,5^\circ$ ) tal como se mide mediante un análisis de difracción de rayos X de polvo.

30 El valor de  $I_{total}$  se calcula a partir de una intensidad pico observada en un espectro de difracción de rayos X de polvo tal como se mide en las condiciones descritas en los ejemplos a continuación. Cuando el valor de  $I_{total}$  es de 2000 cps (conteos por segundo) o más, el óxido de metal se define como cristalino.

35 El valor de  $I_{total}$  es preferiblemente de 2500 cps (conteos por segundo) o más, más preferiblemente de 3000 cps (conteos por segundo) o más y todavía más preferiblemente de 3200 hasta 6000 cps (conteos por segundo) desde el punto de vista de una buena actividad catalítica.

40 El metal del grupo 4 contenido en el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino es zirconio. Se prefiere óxido de zirconio cristalino que soporta ion sulfato (a continuación en el presente documento denominado meramente "zircona sulfatada cristalina") desde el punto de vista de una buena reactividad, etc.

45 La zircona sulfatada cristalina no es un compuesto que tenga una composición estequiométrica tal como sulfato de zircona ( $Zr(SO_4)_2$ ), sino que se ha notificado que es un compuesto que tiene habitualmente una razón atómica de S con respecto a Zr de menos de 1 ( $S/Zr < 1$ ) en el que  $SO_4$  se coordina sobre la zircona (remítase a "PETEROTECH", vol. 19, n.º 9, p. 733 (1996)).

50 El contenido del ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) en la zircona sulfatada cristalina, es preferiblemente de el 0,1 hasta el 30% en masa, más preferiblemente de 0,1 hasta 20% en masa, todavía más preferiblemente de 1 hasta 20% en masa, todavía además más preferiblemente de 1,5 hasta 15% en masa y especialmente de manera preferible de 2 hasta 12% en masa desde el punto de vista de una alta reactividad y una buena estabilidad de producción.

55 El método de preparación del óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino usado en la presente invención no está particularmente limitado siempre que el óxido de metal del grupo 4 resultante tenga una  $I_{total}$  que se encuentra dentro del intervalo específico tal como se define mediante la presente invención. El óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino puede prepararse mediante método convencionalmente conocidos tales como un método de fase líquida y un método de fase sólida. Por ejemplo, pueden mencionarse los siguientes métodos de preparación (A) y (B).

[Método de preparación A]

60 Se añade al menos un compuesto básico seleccionado del grupo que consiste en amoníaco acuoso, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio a y se hace reaccionar con un compuesto de sulfato metálico básico (compuesto de un metal del grupo 4 de la tabla periódica) tal como sulfato de zirconio básico para obtener un hidróxido que contiene ácido sulfúrico (hidróxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica) tal como hidróxido de zirconio que contiene ácido sulfúrico. El hidróxido que contiene ácido sulfúrico así obtenido puede recuperarse mediante métodos conocidos tales como un método de coprecipitación en el que la mezcla obtenida se somete a filtración, lavado con agua y luego a separación de sólido-líquido. El hidróxido que contiene ácido sulfúrico así recuperado puede secarse,

si se requiere.

A continuación, el hidróxido que contiene ácido sulfúrico resultante (hidróxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica) se calcina para obtener así el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino.

5

[Método de preparación B]

Se impregna un hidróxido u óxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de zirconio, óxido de zirconio hidratado y óxido de zirconio con un compuesto de ácido sulfúrico seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, sulfato de amonio y un compuesto que contiene ion sulfato.

10

Mientras tanto, el óxido de zirconio hidratado significa hidróxido de zirconio tratado con calor por debajo de la temperatura a la que el hidróxido de zirconio se transforma en óxido de zirconio. El hidróxido u óxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de zirconio, óxido de zirconio hidratado y óxido de zirconio como material de partida puede tener o bien una estructura cristalina, una estructura no cristalina o bien una mezcla de ambas estructuras.

15

El producto obtenido tras el tratamiento de impregnación se calcina para obtener el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino.

20

La temperatura de calcinación usada para preparar el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino es preferiblemente de 550 hasta 750°C, más preferiblemente desde 570 hasta 700°C y todavía más preferiblemente desde 575 hasta 650°C desde el punto de vista de una alta reactividad, una buena estabilidad de producción y una alta actividad tras reciclar. El tiempo de calcinación puede determinarse adecuadamente según la temperatura de calcinación, etc., y es preferiblemente de 10 min hasta 24 h, más preferiblemente de 0,5 hasta 10 h y todavía más preferiblemente de 1 hasta 6 h que es el tiempo transcurrido tal como se mide después del tiempo en el que se alcanza la temperatura de calcinación objetivo, desde el punto de vista de una alta reactividad, una buena estabilidad de producción y una alta actividad tras reciclar. La atmósfera de calcinación puede ser o bien aire atmosférico o bien una atmósfera oxidante.

25

30

El óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino obtenido llevando a cabo la calcinación en las condiciones anteriores presenta una alta reactividad como catalizador para la producción del compuesto de éter según la presente invención, y puede mantener una alta reactividad sin ningún tratamiento de regeneración, etc., incluso cuando el catalizador se usa repetidamente.

35

Entre estos métodos para la preparación del catalizador, se prefiere el método de preparación (B) en el que el hidróxido u óxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica se usa como material de partida.

El óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino puede contener un hidróxido del mismo a menos que los efectos objetivo de la presente invención se vean afectados adversamente. Desde el punto de vista de la mejora en la actividad catalítica, etc., el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino puede contener además y soportar sobre el mismo un metal del grupo 10 u 11 de la tabla periódica tal como paladio y platino.

40

La configuración del óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino tras el uso no está particularmente limitada. El óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino puede usarse en forma de polvo, puede moldearse para dar una forma de agregado, una forma esférica, una forma elipsoidal o una forma cilíndrica hueca, o puede recubrirse por lavado sobre un portador alveolar refractario.

45

En la realización preferida, el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino puede dispersarse en una mezcla de reacción o puede permitirse que coexista en la misma como un catalizador de lecho fijo así denominado. Cuando se dispersa en la mezcla de reacción, el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino puede separarse o retirarse fácilmente de la misma tras la finalización de la reacción mediante un método físico tal como filtración y separación centrífuga.

50

Los óxidos de metal del grupo 4 sulfatados cristalinos anteriores pueden usarse solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los mismos.

55

El óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino se usa preferiblemente en una cantidad de 0,1 hasta 20% en masa, más preferiblemente de 0,5 hasta 10% en masa y todavía más preferiblemente de 2 hasta 10% en masa basándose en el compuesto epoxi desde el punto de vista de una alta reactividad y un procedimiento de retirada facilitado tras la finalización de la reacción.

60

Mientras tanto, desde el punto de vista de una buena conveniencia industrial, la reacción se lleva a cabo preferiblemente en una condición libre de disolvente. Sin embargo, cuando el sistema de reacción se encuentra en un estado altamente viscoso o un estado no uniforme debido al tipo o la cantidad del compuesto que contiene grupo hidroxilo o compuesto epoxi añadido, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de una cantidad adecuada del

65

siguiente disolvente adecuado.

<Disolvente>

5 Ejemplos del disolvente incluyen disolventes anfipáticos tales como tetrahidrofurano, dioxano y dimetil éter de etilenglicol; disolventes a base de hidrocarburos, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, isooctano y triisobutileno hidrogenado, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno; y disolventes a base de silicona tales como octametilciclotetrasiloxano y dexametilciclopentasiloxano.

10 Estos disolventes pueden usarse solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los mismos. Mientras tanto, estos disolventes se someten preferiblemente a deshidratación o desaireación tras el uso.

15 El disolvente se usa preferiblemente en una cantidad de 0 hasta 100 veces en masa y más preferiblemente de 0 hasta 10 veces en masa basándose en una masa total del compuesto que contiene grupo hidroxilo, el compuesto epoxi y el óxido de metal del grupo 4 sulfatado desde el punto de vista de retirada facilitada del disolvente, una alta reactividad y una alta productividad. De manera especialmente preferible, no se usa disolvente en la reacción.

< Condiciones de reacción >

20 La temperatura de reacción usada en el procedimiento de la presente invención es preferiblemente de 10 hasta 250°C, más preferiblemente de 10 hasta 150°C, todavía más preferiblemente de 60 hasta 130°C y de manera especialmente preferible de 80 hasta 110°C desde el punto de vista del tiempo de reacción, eficiencia de reacción, rendimiento, selectividad y calidad del compuesto de éter resultante.

25 La presión de reacción no está particularmente limitada, y la reacción puede llevarse a cabo bajo presiones aplicadas, si se requiere.

30 El método de reacción que puede usarse en el procedimiento de la presente invención puede ser o bien un método discontinuo, un método semicontinuo o bien un método continuo, etc.

<Purificación>

35 Tras la finalización de la reacción, el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino usado en la misma puede retirarse fácilmente de la disolución de reacción mediante un método adecuado tal como filtración, separación centrífuga y decantación. La disolución de reacción así obtenida puede someterse entonces a tratamiento de lavado, si se requiere, obteniendo así el compuesto de éter como producto objetivo.

40 Si se requiere, el compuesto de éter resultante puede purificarse adicionalmente mediante un método ordinario tal como cromatografía en columna de gel de sílice, destilación y recristalización.

45 El óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino usado puede recuperarse y someterse a tratamientos de regeneración tales como calcinación, y después reutilizarse. Cuando la temperatura de calcinación usada para la preparación del óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino se encuentra dentro del intervalo especificado anteriormente de 550 hasta 750°C, el óxido de metal del grupo 4 sulfatado cristalino usado puede reutilizarse mientras mantiene su alta actividad catalítica sin someterse a ningún tratamiento de regeneración.

## Ejemplos

50 En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, los términos “%” y “ppm” representan “% en masa” y “ppm en masa”, respectivamente.

55 (1) Las tasas de conversión del compuesto que contiene grupo hidroxilo y el compuesto epoxi tras la finalización de la reacción pueden analizarse y determinarse usando el siguiente aparato cromatográfico de gases (CG) y condiciones analíticas.

<Aparato cromatográfico de gases y condiciones analíticas>

60 Aparato de GC: “serie HP 6850” disponible de Hewlett Packard Co.

Columna: “HP-5” disponible de J & W Corp., (diámetro interno: 0,25 mm; longitud: 30 m; grosor de la membrana: 0,25 µm)

Gas portador: He; 1,0 ml/min

65 Condición de inyección: 270°C; razón de división: 1/50

Condición de detección: método FID; 300°C

5 Condición de temperatura de la columna: se mantiene a 50°C durante 2 min → se eleva a 10°C/min → se mantiene a 300°C durante 5 min

10 (2) Se calculó el valor de  $I_{total}$  del óxido de metal del grupo 4 usado en los siguientes ejemplos, etc., que indica el índice de cristalinidad del mismo a partir de la intensidad de difracción de un plano reticular cristalino (111) y la intensidad de difracción de un plano reticular cristalino (-111) observado en espectros de difracción cristalinos de difracción de rayos X de polvo que se obtuvieron en las siguientes condiciones de medición usando el siguiente método de preparación de muestra y procedimientos de medición.

(Condiciones de medición)

15 Aparato de medición: "difractómetro de rayos X RINT 2500VC de Rigaku" disponible de Rigaku Corp.

Fuente de rayos X: radiación  $Cu/K\alpha$

20 Voltaje del tubo: 40 kV;

Corriente del tubo: 120 mA

Intervalo de medición:  $2\theta =$  de 10 a 80°

25 Muestra que va a medirse: se preparó una muestra comprimiendo agregados que tenían un área de 320 mm<sup>2</sup> y un grosor de 1 mm según el siguiente método de preparación de muestra.

Velocidad de barrido de rayos X: 10°/min

30 (Preparación de muestra para medición de difracción cristalina de rayos X de polvo y procedimientos de medición)

35 Cuando la muestra que va a medirse tiene un gran tamaño de partícula, el número de cristales que contribuye al análisis de difracción de rayos X se reduce, de modo que la reproducibilidad del análisis tiende a deteriorarse. Por tanto, la muestra se pulverizó completamente y se redujo a polvo para dar aproximadamente 10 μm de diámetro usando un motero de ágata, etc.

40 Cuando la muestra en polvo así obtenida se introdujo en una placa de muestreo, la placa de muestreo (una placa de aluminio, una placa de vidrio, etc.) se dispuso sobre una placa de vidrio plana que tenía un tamaño de 10 cm cuadrados y un grosor de aproximadamente 5 mm con el fin de reducir el error del ángulo de difracción, y la muestra se introdujo de manera uniforme y homogénea en un orificio o ranura de llenado con muestra de la placa de muestreo de manera que la superficie de la muestra llenada se puso en alineación a ras con la superficie de la placa de muestreo.

45 (3) Se calculó el contenido de un ion sulfato y ácido fosfórico en el óxido de metal del grupo 4 tal como sigue. Es decir, se midió el contenido de azufre y fósforo mediante análisis elemental y se transformó en las cantidades del ion sulfato e ion fosfórico, respectivamente.

En los ejemplos 1 y 2, se usó el óxido de zirconio sulfatado disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

50 En los ejemplos 3 a 8 y ejemplos comparativos 5 y 6, se usó el óxido de zirconio sulfatado disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., que se preparó mediante el mismo método que el descrito en el documento JP 11-263621A excepto por el uso de hidróxido de zirconio como un material de partida y la variación de las condiciones de calcinación. Las condiciones de calcinación se describen en los ejemplos respectivos, etc., y la tabla 2.

#### 55 EJEMPLO 1

60 Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 62,5 g (0,48 mol) de 2-etilhexanol y 1,91 g de óxido de zirconio sulfatado ( $SO_4/ZrO_2$ ; zircona sulfatada disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; contenido de ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ): 9,3%; configuración: polvo; espectro de difracción de rayos X: remítase a la figura 1;  $I_{total}$ : 3550 cps (conteos por segundo)), y se calentó el contenido del matraz hasta 100°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 37,0 g (0,40 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

65 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de β-clorhidrina producido (isómero β) fue del 90,4% y el rendimiento

de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 2,7% (rendimiento total: 93,1%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epiclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 6,6%. Los resultados se muestran en la tabla 1.

## 5 EJEMPLO 2

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 53,8 g (0,41 mol) de 2-etilhexanol y 1,90 g del óxido de zirconio sulfatado usado en el ejemplo 1, y se calentó el contenido del matraz hasta 150°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 37,0 g (0,20 mol) de 2-etilhexil glicidil éter en el matraz a lo largo de 3,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de 2-etilhexil glicidil éter como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 1,3-di-2-etilhexilglicerol producido fue del 83,2% y el rendimiento de 1,2-di-2-etilhexilglicerol producido fue del 2,1% (rendimiento total: 85,3%); y se produjo un subproducto de adición excesiva formado mediante adición adicional de 2-etilhexil glicidil éter al 1,2-di-2-etilhexilglicerol anterior en una cantidad del 1,3%. Los resultados se muestran en la tabla 1.

## 20 EJEMPLO 3

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 3000 ml con 1426,0 g (7,66 mol) de alcohol laurílico ("Kalcot 2098" disponible de Kao Corp.) y 23,14 g de óxido de zirconio sulfatado (disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; calcinado a 600°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) durante 3 h; contenido de ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): 4,1%; configuración: polvo;  $I_{\text{total}}$ : 4700 cps (conteos por segundo)), y se calentó el contenido del matraz hasta 100°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 463,9 g (5,01 mol) de epiclorhidrina en el matraz a lo largo de 4 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para recuperar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epiclorhidrina como material de partida fue del 100%; y el rendimiento de  $\beta$ -lauril éter de clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 92,0% y el rendimiento de  $\alpha$ -lauril éter de clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 2,8% (rendimiento total: 94,8%).

## 35 EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con 500,7 g (3,85 mol) de 2-etilhexanol, 3,40 g (0,016 mol) de triisopropóxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ; disponible de Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.) como catalizador y 2,45 g (0,024 mol) de ácido sulfúrico al 98%, y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 296,5 g (3,21 mol) de epiclorhidrina en el matraz a lo largo de 3 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 3 h.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epiclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 87,9% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 1,4% (rendimiento total: 89,3%); y se produjo un subproducto de adición excesiva en una cantidad del 10,2%.

Tras la finalización de la reacción, se enfrió la disolución de reacción resultante hasta 50°C, y se pesaron con exactitud 19,23 g (0,048 mol) de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 10% y se añadieron a la disolución de reacción, seguido por agitación de la disolución de reacción durante 30 min. Después de eso, se neutralizó la disolución de reacción así obtenida con hidróxido de sodio para precipitar un compuesto de aluminio. En este procedimiento, cuando la cantidad de hidróxido de sodio añadido era deficiente en relación con ácido sulfúrico, el compuesto de aluminio no precipitó completamente, mientras que cuando la cantidad de hidróxido de sodio añadido fue excesiva en relación con ácido sulfúrico, el rendimiento del compuesto objetivo se redujo debido a la reacción entre el álcali en exceso y el éter de halohidrina. Por tanto, se añadió una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio a ácido sulfúrico añadido para llevar a cabo una neutralización estricta. Se enfrió la mezcla de reacción obtenida hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el compuesto de aluminio de la misma. Los resultados se muestran en la tabla 1.

## 60 EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 62,6 g (0,48 mol) de 2-etilhexanol y 1,89 g de "KYOWAAD 700SL" (disponible de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; óxido de aluminio: 10,5% y óxido de silicio: 60,2%), y se calentó el contenido del matraz hasta 100°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 37,0 g (0,40 mol) de epiclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el

contenido del matraz de manera continua como tal durante 3 h.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 46%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 28,0% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 1,1% (rendimiento total: 29,1%); y se produjo un subproducto de adición excesiva en una cantidad del 1,6%.

Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el catalizador usado de la misma. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 1,84 g de óxido de zirconio que soporta ácido fosfórico (disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; contenido de ion fosfórico ( $\text{PO}_4^{3-}$ ): 3,6%; configuración: polvo;  $I_{\text{total}}$ : 2560 cps (conteos por segundo)) y 62,6 g (0,48 mol) de 2-etilhexanol, y se calentó el contenido del matraz hasta 100°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 36,8 g (0,40 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 3 h.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 42%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 38,4% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 0,9% (rendimiento total: 39,3%); y se produjo un subproducto de adición excesiva en una cantidad del 1,5%.

Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el catalizador usado de la misma. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 62,7 g (0,48 mol) de 2-etilhexanol y 11,03 g del óxido de zirconio que soporta ácido fosfórico usado en el ejemplo comparativo 3, y se calentó el contenido del matraz hasta 100°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 37,1 g (0,40 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 3 h.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 84,5% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 1,7% (rendimiento total: 86,2%); y se produjo un subproducto de adición excesiva en una cantidad del 13,7%.

Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el catalizador usado de la misma. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 5

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 62,6 g (0,48 mol) de 2-etilhexanol y 1,84 g de óxido de zirconio sulfatado (disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; calcinado a 400°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) durante 3 h; contenido de ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): 7,8%; configuración: polvo; espectro de difracción de rayos X: remítase a la figura 1;  $I_{\text{total}}$ : 1400 cps (conteos por segundo)), y se calentó el contenido del matraz hasta 100°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 37,0 g (0,40 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 56,6%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 50,7% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 2,0% (rendimiento total: 52,7%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epíclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 0,6%. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 6

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 53,3 g (0,41 mol) de 2-etilhexanol y 1,89 g del óxido de zirconio sulfatado usado en el ejemplo comparativo 5, y se calentó el contenido del matraz hasta 150°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 37,8 g (0,20 mol) de 2-etilhexil

glicidil éter en el matraz a lo largo de 3,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

- 5 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de 2-etilhexil glicidil éter como material de partida fue del 54,0%; el rendimiento de 1,3-di-2-etilhexilglicerol producido fue del 39,4% y el rendimiento de 1,2-di-2-etilhexilglicerol producido fue del 5,4% (rendimiento total: 44,8%); y se produjo un subproducto de adición excesiva formado mediante adición adicional de 2-etilhexil glicidil éter al 1,2-di-2-etilhexilglicerol anterior en una cantidad del 0,4%. Los resultados se muestran en la tabla 1.

10

TABLA 1

	Catalizador		Cantidad usada (%) <sup>*1</sup>	Cantidad de compuesto que contiene grupo hidroxilo cargada (veces en masa)	Tiempo de goteo → maduración (h)	Temperatura de reacción (°C)	Tasa de conversión de compuesto epoxi (%)	Rendimiento del compuesto de éter (%) <sup>*2</sup>	Método para la retirada de catalizador
	Tipo	I <sub>total</sub> (cps)							
Ejemplo 1	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3550	5	1,2	1,5 → 1	100	93,1	Filtración	
Ejemplo 2	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3550	5	2,0	3,5 → 1	150	85,3	Filtración	
Ejemplo 3	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4700	5	1,5	4 → 1	100	94,8	Filtración	
Ejemplo comparativo 1	Al(OiPr) <sub>3</sub> ácido sulfúrico al 98%	-	0,5 <sup>*3</sup>	1,2	3 → 3	90	89,3	Filtración tras neutralización	
Ejemplo comparativo 2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	5	1,2	1,5 → 3	100	29,1	Filtración	
Ejemplo comparativo 3	PO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2560	5	1,2	1,5 → 3	100	39,3	Filtración	
Ejemplo comparativo 4	PO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2560	30	1,2	1,5 → 3	100	86,2	Filtración	
Ejemplo comparativo 5	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1400	5	1,2	1,5 → 1	100	52,7	Filtración	
Ejemplo comparativo 6	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1400	5	2,0	3,5 → 1	150	44,8	Filtración	

Nota

\*1: Cantidad usada inicialmente basándose en el compuesto epoxi, y cuando se reutiliza, se usó una cantidad completa del catalizador recuperado;

\*2: Rendimiento total basándose en el compuesto epoxi;

\*3: % en moles

A partir de la tabla 1, se confirmó que en el ejemplo comparativo 1 (en el que se usaron el triisopropóxido de aluminio y ácido sulfúrico), se necesitó el tratamiento de neutralización estricta para la retirada del compuesto de aluminio usado como catalizador, y en el ejemplo comparativo 2 (en el que se usaron el óxido de aluminio y óxido de silicio), ejemplo comparativo 3 (en el que se usó el óxido de zirconio que soporta ácido fosfórico) y los ejemplos comparativos 5 y 6 (en los que se usó el óxido de zirconio sulfatado de baja cristalinidad), el rendimiento del producto objetivo era bajo debido a una baja actividad catalítica del catalizador usado.

Por otro lado, se confirmó que en el ejemplo 1 según la presente invención (en el que el rendimiento del isómero  $\beta$  fue del 90,4%), el óxido de zirconio sulfatado usado en el mismo podía retirarse fácilmente sin necesidad del tratamiento de neutralización en comparación con el ejemplo comparativo 1, y la selectividad del producto objetivo en el ejemplo 1 era excelente incluso en comparación con el ejemplo comparativo 4 (rendimiento del isómero  $\beta$ : 84,5%) en el que la cantidad de la zircona que soporta ácido fosfórico añadida en el ejemplo comparativo 3 se aumentó para potenciar el rendimiento del producto objetivo.

En cada uno de los siguientes ejemplos 4 a 8, el catalizador se recuperó tras usarse en la reacción, y luego se usó de nuevo para la reacción sin someterlo a ningún tratamiento de regeneración para estudiar y evaluar la propiedad de reciclaje del mismo.

#### EJEMPLO 4

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 42,8 g (0,32 mol) de 2-etilhexanol y 1,24 g de óxido de zirconio sulfatado (disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; calcinado a 700°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) durante 3 h; contenido de ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): 3,5%; configuración: polvo;  $I_{\text{total}}$ : 5200 cps (conteos por segundo)), y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 25,1 g (0,27 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para recuperar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 90,4% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 2,7% (rendimiento total: 93,1%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epíclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 6,5%.

Además, se cargaron 43,1 g (0,33 mol) de 2-etilhexanol y una cantidad completa del catalizador hidratado recuperado (1,98 g) en un matraz de cuatro bocas de 200 ml, y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 25,3 g (0,27 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 89,1% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 2,3% (rendimiento total: 91,4%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epíclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 5,9%. Los resultados se muestran en la tabla 2.

#### EJEMPLO 5

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 43,3 g (0,33 mol) de 2-etilhexanol y 1,23 g de óxido de zirconio sulfatado (disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; calcinado a 600°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) durante 3 h; contenido de ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): 4,1%; configuración: polvo;  $I_{\text{total}}$ : 4700 cps (conteos por segundo)), y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 25,1 g (0,27 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para recuperar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 89,4% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 3,4% (rendimiento total: 92,8%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epíclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 6,6%.

Además, se cargaron 43,5 g (0,33 mol) de 2-etilhexanol y una cantidad completa del catalizador hidratado recuperado (2,66 g) en un matraz de cuatro bocas de 200 ml, y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C

mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 25,6 g (0,28 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

5 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 88,7% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 2,3% (rendimiento total: 91,0%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epíclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 6,4%. Los resultados se muestran en la tabla 2.

#### EJEMPLO 6

15 Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 42,9 g (0,32 mol) de 2-etilhexanol y 1,25 g de óxido de zirconio sulfatado (disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; calcinado a 500°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) durante 3 h; contenido de ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): 3,8%; configuración: polvo;  $I_{\text{total}}$ : 4000 cps (conteos por segundo)), y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 25,7 g (0,28 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para recuperar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

20 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 90,9% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 3,1% (rendimiento total: 94,0%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epíclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 5,9%.

30 Además, se cargaron 45,3 g (0,34 mol) de 2-etilhexanol y una cantidad completa del catalizador hidratado recuperado (1,68 g) en un matraz de cuatro bocas de 200 ml, y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 24,8 g (0,27 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 5 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

35 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 23,1%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 21,9% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 0,7% (rendimiento total: 22,6%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epíclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 0,5%. Los resultados se muestran en la tabla 2.

#### 40 EJEMPLO 7

45 Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 42,7 g (0,32 mol) de 2-etilhexanol y 1,25 g de óxido de zirconio sulfatado (disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; calcinado a 450°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) durante 3 h; contenido de ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): 3,8%; configuración: polvo;  $I_{\text{total}}$ : 3950 cps (conteos por segundo)), y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 25,4 g (0,27 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para recuperar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

50 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 89,1% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 3,0% (rendimiento total: 92,1%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epíclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 6,9%.

60 Además, se cargaron 44,7 g (0,34 mol) de 2-etilhexanol y una cantidad completa del catalizador hidratado recuperado (1,80 g) en un matraz de cuatro bocas de 200 ml, y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 25,7 g (0,28 mol) de epíclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 5 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

65 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epíclorhidrina como material de partida fue del 38,4%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 36,3% y el rendimiento

de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 1,1% (rendimiento total: 37,4%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epiclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 1,0%. Los resultados se muestran en la tabla 2.

## 5 EJEMPLO 8

10 Se cargó un matraz de cuatro bocas de 200 ml con 62,6 g (0,48 mol) de 2-etilhexanol y 1,84 g de óxido de zirconio sulfatado (disponible de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; calcinado a 400°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) durante 3 h; contenido de ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): 3,7%; configuración: polvo;  $I_{\text{total}}$ : 3970 cps (conteos por segundo)), y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 37,1 g (0,40 mol) de epiclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 1 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para recuperar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

15 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epiclorhidrina como material de partida fue del 100%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 91,5% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 2,6% (rendimiento total: 94,1%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epiclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 5,9%.

20 Además, se cargaron 62,0 g (0,48 mol) de 2-etilhexanol y una cantidad completa del catalizador hidratado recuperado (2,16 g) en un matraz de cuatro bocas de 200 ml, y se calentó el contenido del matraz hasta 90°C mientras se introducía nitrógeno en el mismo y se agitaba. A continuación, se hicieron gotear 37,1 g (0,40 mol) de epiclorhidrina en el matraz a lo largo de 1,5 h, y se agitó el contenido del matraz de manera continua como tal durante 5 h. Tras la finalización de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente y luego se sometió a filtración para retirar el óxido de zirconio sulfatado de la misma.

25 Como resultado del análisis de CG, se confirmó que la tasa de conversión de epiclorhidrina como material de partida fue del 78,4%; el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\beta$ -clorhidrina producido (isómero  $\beta$ ) fue del 73,3% y el rendimiento de 2-etilhexil éter de  $\alpha$ -clorhidrina producido (isómero  $\alpha$ ) fue del 2,1% (rendimiento total: 75,4%); y se produjo un subproducto de adición excesiva mediante adición adicional de epiclorhidrina al 2-etilhexil éter de clorhidrina anterior en una cantidad del 2,8%. Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

	Catalizador				Cantidad usada (%) <sup>*1</sup>	Frecuencia de uso	Cantidad de compuesto que contiene grupo hidroxilo cargada (veces en masa)	Tiempo de goteo → maduración (h)	Tasa de conversión de compuesto epoxi (%)	Rendimiento del compuesto de éter (%) <sup>*2</sup>
	Tipo	Calcinación tras preparación de catalizador		I <sub>total</sub> (cps)						
		Temperatura (°C)	Tiempo (h)							
Ejemplo 4	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	700±15	3	5200	5	1	1,2	1,5→1	100	93,1
						2	1,2	1,5→1	100	91,4
Ejemplo 5	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	600±15	3	4700	5	1	1,2	1,5→1	100	92,8
						2	1,2	1,5→1	100	91,0
Ejemplo 6	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>3</sub>	500±15	3	4000	5	1	1,2	1,5→1	100	94,0
						2	1,2	1,5→5	23,1	22,6
Ejemplo 7	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>4</sub>	450±15	3	3950	5	1	1,2	1,5→1	100	92,1
						2	1,2	1,5→5	38,4	37,4
Ejemplo 8	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>5</sub>	400±15	3	3970	5	1	1,2	1,5→1	100	94,1
						2	1,2	1,5→5	78,4	75,4

Nota

\*1: Cantidad usada inicialmente basándose en el compuesto epoxi, y cuando se reutiliza, se usó una cantidad completa del catalizador recuperado;

\*2: Rendimiento total basándose en el compuesto epoxi

A partir de la tabla 2, se confirmó que el óxido de zirconio sulfatado cristalino usado como catalizador tras la producción del compuesto de éter presentaba una alta actividad catalítica y una alta selectividad de reacción independientemente de la temperatura de calcinación usada para producir el catalizador.

5 Además, a partir de la comparación entre los ejemplos 4 y 5 y los ejemplos 6 a 8, se confirmó que cuando la temperatura de calcinación usada tras la producción del catalizador estaba en el intervalo de 550 hasta 750°C, el catalizador resultante presentaba, incluso cuando se reutilizaba, casi la misma alta actividad catalítica y alta selectividad que aquellas tras el uso inicial, y el catalizador también tenía una alta durabilidad y una alta propiedad de reciclaje.

10

#### **Aplicabilidad industrial**

En el procedimiento de la presente invención, es posible producir el compuesto de éter objetivo durante un corto periodo de tiempo con un rendimiento extremadamente alto. Además, tras la finalización de la reacción, el catalizador usado en la misma puede retirarse fácilmente.

15

El compuesto de éter obtenido mediante el procedimiento de la presente invención puede usarse eficazmente con diversas configuraciones en aplicaciones extensas tales como tensioactivos no iónicos. Por ejemplo, el compuesto de éter puede usarse en forma de un compuesto *per se*, una disolución acuosa, una disolución alcohólica, una dispersión, una emulsión, un gel hidratado, un gel oleoso, o una mezcla o un producto impregnado o penetrado con una sustancia sólida tal como ceras en diversas aplicaciones industriales tales como cosméticos, perfumes, productos agroquímicos y fármacos con los fines de emulsificación, solubilización, dispersión, limpieza, espumante, antiespumante, penetración, efecto antibacteriano, etc.

20

## REIVINDICACIONES

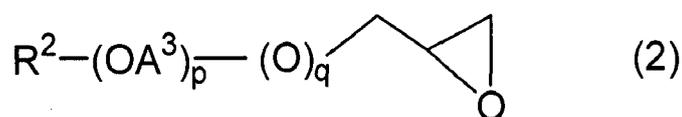
1. Procedimiento para producir un compuesto de éter, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto que contiene grupo hidroxilo con un compuesto epoxi en presencia de un óxido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica sobre el que se soporta un ion sulfato, en el que

el compuesto que contiene grupo hidroxilo está representado por la siguiente fórmula general (1):



en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono;  $A^1$  es un grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;  $A^2$  es un grupo alcanodiilo que contiene grupo hidroxilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y  $n$  y  $m$  representan grados de polimerización promedio del grupo  $OA^1$  y el grupo  $OA^2$ , respectivamente, en la que  $n$  es un número de 0 hasta 20 y  $m$  es un número de 0 hasta 2,

el compuesto epoxi es una  $\alpha$ -epihalohidrina y/o un compuesto 1,2-epoxi representado por la siguiente fórmula general (2):



en la que  $R^2$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono;  $A^3$  es un grupo alcanodiilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;  $p$  es un número de 0 hasta 20; y  $q$  es un número 0 ó 1, y

el metal del grupo 4 de la tabla periódica es zirconio,

caracterizado porque

la suma de las intensidades de difracción  $I_{total} = (I_{28,3} + I_{30,3} + I_{31,5})$  del óxido de metal es de 2000 cps (conteos por segundo) o más tal como se mide sometiendo el óxido de metal a análisis de difracción de rayos X de polvo,

en el que  $I_{28,3}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular monoclinico (-111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 28,3^\circ$ ,  $I_{30,3}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular tetragonal (111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 30,3^\circ$ , e  $I_{31,5}$  representa la intensidad de difracción del plano reticular monoclinico (111) de la zircona a un ángulo de difracción  $2\theta = 31,5^\circ$ ,

en el que el valor de  $I_{total}$  se obtiene con el procedimiento y las condiciones de medición siguientes:

(i) condiciones de medición:

aparato de medición: "difractómetro de rayos X RINT 2500VC de Rigaku" disponible de Rigaku Corp.,

fuentes de rayos X: radiación  $Cu/K\alpha$ ,

voltaje del tubo: 40 kV;

corriente del tubo: 120 mA,

intervalo de medición:  $2\theta =$  de 10 a  $80^\circ$ ,

muestra que va a medirse: la muestra se prepara comprimiendo un agregado que tiene un área de  $320 \text{ mm}^2$  y un grosor de 1 mm en un orificio o ranura de llenado con muestra de la placa de muestreo según el siguiente procedimiento de preparación de la muestra,

velocidad de barrido de rayos X:  $10^\circ/\text{min}$ ,

(ii) procedimiento:

la muestra que va a medirse se pulveriza completamente y se reduce a polvo para dar  $10 \mu\text{m}$  de diámetro usando un mortero de ágata, la placa de muestreo se sitúa sobre una placa de vidrio plana que tiene un tamaño de 10 cm cuadrados y un grosor de 5 mm, y la muestra se introduce de manera uniforme y homogénea en un orificio o ranura de llenado con muestra de la placa de muestreo de manera que la

## ES 2 658 165 T3

superficie de la muestra se pone en alineación a ras con la superficie de la placa de muestreo.

- 5 2. Procedimiento para producir un compuesto de éter según la reivindicación 1, en el que el compuesto 1,2-epoxi representado por la fórmula general (2) es un alquil glicidil éter que contiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono.
3. Procedimiento para producir un compuesto de éter según la reivindicación 2, en el que el compuesto 1,2-epoxi representado por la fórmula general (2) es 2-etilhexil glicidil éter.
- 10 4. Procedimiento para producir un compuesto de éter según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido del ion sulfato en el óxido del metal del grupo 4 de la tabla periódica sobre el que se soporta el ion sulfato es de 0,1 hasta 30% en masa.
- 15 5. Procedimiento para producir un compuesto de éter según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el óxido del metal del grupo 4 de la tabla periódica sobre el que se soporta el ion sulfato se produce calcinando un compuesto de metal en bruto a una temperatura de 550 hasta 750°C.
- 20 6. Procedimiento para producir un compuesto de éter según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el óxido del metal del grupo 4 de la tabla periódica sobre el que se soporta el ion sulfato se usa en una cantidad de 0,1 hasta 20% en masa basándose en el compuesto epoxi.

FIG. 1

