

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 309**

51 Int. Cl.:

C07C 407/00 (2006.01)

C07C 51/56 (2006.01)

C07C 409/38 (2006.01)

C07C 53/124 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2020** **PCT/EP2020/066228**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2020** **WO20249689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2020** **E 20730677 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023** **EP 3983380**

54 Título: **Proceso para la producción de peroxiésteres**

30 Prioridad:

12.06.2019 EP 19179621

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

26.03.2024

73 Titular/es:

NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)

Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

TAMMER, MARTINUS, CATHARINUS

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

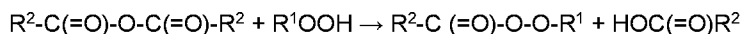
ES 2 963 309 T3

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

Proceso para la producción de peroxiésteres

- 5 Esta invención se refiere a un proceso para la preparación de peroxiésteres. Los peroxiésteres se pueden preparar mediante la reacción de un hidroperóxido orgánico y un anhídrido de ácido o cloruro de ácido con una base, como lo ilustran las siguientes ecuaciones:



- 10 Los cloruros de ácido son relativamente caros y generan capas de agua que contienen cloruros, lo que da lugar a aguas residuales con una alta concentración de sal.

Los anhídridos, por otro lado, son incluso más caros que los cloruros de ácido y la corriente residual de este proceso contiene una alta carga orgánica, es decir, un alto valor de Demanda Química de Oxígeno (DQO), debido a la sal de ácido carboxílico formada, y por lo tanto es poco atractivo desde el punto de vista económico y medioambiental.

- 15 El documento US 3.138.627 divulga un proceso para preparar peroxiésteres de butilo terciarios haciendo reaccionar un anhídrido de ácido con un hidroperóxido de butilo terciario en un disolvente y separando el peroxiéster formado de la mezcla de reacción retirando el disolvente de la misma, tal como mediante extracción, seguida opcionalmente de secado.

- 20 El documento US 6.610.880 divulga un proceso para la preparación de un peroxiéster haciendo reaccionar un anhídrido de ácido mixto con un hidroperóxido orgánico, en el que se forman un peróxido y un monoéster de carbonato. Durante el procesamiento, el monoéster de carbonato se descarboxila a CO₂ y un alcohol. El reciclaje del alcohol requiere fosgeno. El anhídrido de ácido mixto se prepara poniendo en contacto un ácido carboxílico con un formiato de halógeno. Esta ruta es más relevante para preparar peróxidos donde los cloruros ácidos son caros o no están disponibles, tal como en el caso de peróxidos que tienen un grupo hidroxilo en la molécula.

- 25 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la producción de peroxiésteres, término que incluye peroxidiésteres, peroxitriésteres, etc., y peroxiésteres sustituidos tales como hidroxiperoxiésteres, que tenga un efluente con un valor de DQO relativamente bajo, proceso que no requiere el uso de cloruros de ácido y es atractivo desde el punto de vista económico y medioambiental.

Este objetivo se puede lograr mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 30 a) producir una mezcla que comprende uno o más peroxiésteres y una o más sales o aductos de ácido carboxílico haciendo reaccionar un anhídrido con la fórmula R¹-C(=O)-O-C(=O)-R² con un hidroperóxido orgánico de fórmula R³(OOH)_n en presencia de una base,

- 35 en donde R¹ se selecciona entre grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y arilalquilo lineales y ramificados con 1-17 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con sustituyentes que contienen oxígeno y/o halógeno, R² se selecciona entre grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y arilalquilo lineales y ramificados con 2-17 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con sustituyentes que contienen oxígeno y/o halógeno, R³ es un grupo alquilo terciario con 3-18 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos que contienen oxígeno y/o halógeno y/o grupos insaturados, y n es un número entero en el intervalo de 1-3,

b) separar las una o más sales o aductos de ácido carboxílico de la mezcla producida en la etapa a),

- 40 c) liberar el ácido carboxílico de la sal o aducto,

d) producir opcionalmente una cantidad adicional de ácido carboxílico haciendo reaccionar un aldehído de fórmula R²-C(=O)H con oxígeno,

- 45 e) hacer reaccionar el ácido carboxílico obtenido en la etapa c) y opcionalmente una cantidad adicional de ácido carboxílico de fórmula R²-C(=O)OH, obteniéndose dicha cantidad adicional de ácido carboxílico de la etapa d) y/u obteniéndose de otra manera, con un anhídrido de ácido o una cetena de fórmula C(R⁴)₂=C=O, seleccionándose cada R⁴ independientemente entre H y CH₃, preferentemente con anhídrido acético, para formar un anhídrido con la fórmula R¹-C(=O)-O-C(=O)-R², y

f) reciclar al menos parte del anhídrido formado en la etapa e) a la etapa a).

Este proceso produce un peroxiéster a partir de un anhídrido, anhídrido que se obtiene al menos en parte a partir del

subproducto ácido carboxílico. El reciclaje del subproducto ácido carboxílico hace que este proceso sea económicamente atractivo y sus efluentes bajos en DQO.

Preferentemente, cualquier cantidad adicional de ácido carboxílico que se requiera para formar la cantidad de anhídrido que se necesita en la etapa a) se obtiene mediante oxidación del aldehído correspondiente. Por lo tanto, se prefiere producir una cantidad adicional de ácido carboxílico en la etapa d) y hacerlo reaccionar en la etapa e) con anhídrido acético o una cetena.

Dado que este proceso no implica el uso de reactivos corrosivos o volátiles, aumenta la seguridad de la producción y permite la producción en el lugar en el que finalmente se usa el peroxiéster (por ejemplo, una instalación de polimerización). Dicha producción *in situ* permite la producción de peróxido a demanda, minimizando así las capacidades de almacenamiento y las consiguientes medidas de seguridad.

La etapa a) implica la reacción de un hidroperóxido orgánico con un anhídrido con la fórmula $R^1-C(=O)-O-C(=O)-R^2$ en presencia de una base.

R^1 en esta fórmula se selecciona entre grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y arilalquilo lineales y ramificados con 1-17 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con sustituyentes que contienen oxígeno y/o halógeno. Ejemplos de sustituyentes adecuados son sustituyentes alcoxi, cloro y éster. El número de átomos de carbono es preferentemente de 2-11, incluso más preferentemente 2-8 y de la manera más preferente 3-6 átomos de carbono. En una realización preferida adicional, R^1 se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados. De la manera más preferente, R^1 se selecciona entre el grupo que consiste en grupos n-propilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo y 2-butilo.

R^2 en esta fórmula se selecciona entre grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y arilalquilo lineales y ramificados con 2-17 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con sustituyentes que contienen oxígeno y/o halógeno. Ejemplos de sustituyentes adecuados son sustituyentes alcoxi, cloro y éster. El número de átomos de carbono es preferentemente de 2-11, incluso más preferentemente 2-8 y de la manera más preferente 3-6 átomos de carbono. En una realización preferida adicional, R^2 se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados. De la manera más preferente, R^2 se selecciona entre el grupo que consiste en grupos n-propilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo y 2-butilo.

El anhídrido puede ser simétrico, lo que significa que $R^1=R^2$, o asimétrico, lo que significa que $R^1 \neq R^2$.

Si el anhídrido es simétrico, el ácido carboxílico que se forma en la etapa a) y se extrae en la etapa b) tendrá la fórmula $R^2-C(=O)OH$. Si el anhídrido es asimétrico, el ácido carboxílico será una mezcla de $R^2-C(=O)OH$ y $R^1-C(=O)OH$.

Anhídridos simétricos adecuados son anhídrido propiónico, anhídrido n-butírico, anhídrido isobutírico, anhídrido pivalico, anhídrido valérico, anhídrido isovalérico, anhídrido 2-metilbutírico, anhídrido 2-metilpentanoico, anhídrido 2-metilhexanoico, anhídrido 2-metilheptanoico, anhídrido 2-etilbutírico, anhídrido caproico, anhídrido caprílico, anhídrido isocaproico, anhídrido n-heptanoico, anhídrido nonanoico, anhídrido isononanoico, anhídrido 3,5,5-trimetilhexanoico, anhídrido 2-propilheptanoico, anhídrido decanoico, anhídrido neodecanoico, anhídrido undecanoico, anhídrido neoheptanoico, anhídrido láurico, anhídrido tridecanoico, anhídrido 2-etilhexanoico, anhídrido mirístico, anhídrido palmítico, anhídrido esteárico, anhídrido fenilacético, anhídrido ciclohexanocarboxílico, anhídrido 3-metil-ciclopentanocarboxílico, anhídrido beta-metoxipropiónico, anhídrido metoxiacético, anhídrido etoxiacético, anhídrido propoxiacético, anhídrido alfa-etoxibutírico, anhídrido benzoico, anhídrido o-, m- y p-toluico, anhídrido 2,4,6-trimetilbenzoico, anhídrido o-, m- y p-clorobenzoico, anhídrido o-, m- y p-bromobenzoico, anhídrido o-, m- y p-nitrobenzoico, anhídrido o-, m- y p-metoxibenzoico, y mezclas de dos o más de los anhídridos mencionados anteriormente.

Ejemplos de mezclas adecuadas de anhídridos simétricos son la mezcla de anhídrido isobutírico y anhídrido 2-metilbutírico, la mezcla de anhídrido isobutírico y anhídrido 2-metilpentanoico, la mezcla de anhídrido 2-metilbutírico y anhídrido isovalérico y la mezcla de anhídrido 2-metilbutírico y anhídrido valérico.

Los anhídridos asimétricos normalmente están disponibles como una mezcla de los anhídridos asimétricos y simétricos. Esto se debe a que los anhídridos asimétricos normalmente se obtienen haciendo reaccionar una mezcla de ácidos con, por ejemplo, anhídrido acético. Esto conduce a una mezcla de anhídridos, incluyendo un anhídrido asimétrico y al menos un anhídrido simétrico. Dichas mezclas de anhídridos pueden usarse en el proceso de la presente invención. Ejemplos de anhídridos asimétricos adecuados son anhídrido isobutírico-2-metilbutírico, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido isobutírico y anhídrido 2-metilbutírico; anhídrido isobutírico-acético, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido isobutírico y anhídrido acético, anhídrido isobutírico-acético, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido isobutírico; anhídrido 2-metilbutírico-valérico, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido 2-metilbutírico y anhídrido valérico; y anhídrido butírico-valérico, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido butírico y anhídrido valérico.

Los anhídridos más preferidos son anhídrido n-butírico, anhídrido isobutírico, anhídrido n-valérico, anhídrido isovalérico, anhídrido 2-metilbutírico, anhídrido 2-metilhexanoico, anhídrido 2-propilheptanoico, anhídrido isononanoico, anhídrido ciclohexanocarboxílico, anhídrido 2-etilhexanoico, anhídrido caprílico, anhídrido caproico, anhídrido 2-propilheptanoico y anhídrido láurico. Aún más preferidos son el anhídrido n-butírico, el anhídrido isobutírico, el anhídrido n-valérico, el anhídrido isovalérico y el anhídrido 2-metilbutírico. El más preferido es el anhídrido isobutírico.

El hidroperóxido orgánico tiene la fórmula $R^3(OOH)_n$, en donde R^3 es un grupo alquilo terciario con 3-18 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos que contienen oxígeno y/o halógeno y/o grupos insaturados, y n es un número entero en el intervalo de 1-3, más preferentemente 1 o 2, y de la manera más preferente 1. Un grupo que contiene oxígeno preferido es un grupo hidroxil. Ejemplos de grupos insaturados son grupos alquilenilo y anillos insaturados tales como grupos ciclohexenilo y fenileno.

R^3 representa preferentemente un grupo alquilo terciario C_3-C_{18} , más preferentemente un grupo alquilo terciario C_3-C_{16} , incluso más preferentemente un grupo alquilo terciario C_3-C_8 , que opcionalmente puede contener más ramificaciones y/o grupos hidroxil.

Los ejemplos típicos de hidroperóxidos que se pueden usar en el presente proceso incluyen hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de 1,1-dimetilpropilo (es decir, hidroperóxido de terc-amilo), hidroperóxido de 1,1-dimetilbutilo (es decir, hidroperóxido de terc-hexilo), hidroperóxido de 1-metil-1-etilpropilo, hidroperóxido de 1,1-dietilpropilo, hidroperóxido de 1,1,2-trimetilpropilo, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo (es decir, hidroperóxido de hexilenglicol), hidroperóxido de 1,1-dimetil-3-hidroxipropilo, hidroperóxido de 1,1-dimetil-3-(2-hidroxietoxi)butilo, hidroperóxido de 1,1-dimetil-3-(2-hidroxil-1-propiloxi)butilo, hidroperóxido de 1,1-dimetil-3-(1-hidroxil-2-propiloxi)butilo, hidroperóxido de 1,1-dimetilpropenilo, hidroperóxido de m-isopropilcumilo, hidroperóxido de p-isopropilcumilo, hidroperóxido de m-isopropenilcumilo, hidroperóxido de p-isopropenilcumilo, dihidroperóxido de m-diisopropilbenceno, dihidroperóxido de p-diisopropilbenceno e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

Los hidroperóxidos preferidos son hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de terc-hexilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo e hidroperóxido de cumilo.

Los más preferidos son hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

El hidroperóxido orgánico se puede usar en forma pura o en solución en agua o disolvente orgánico. Disolventes orgánicos adecuados son alcanos (por ejemplo, aceites minerales isododecano, Spiridane® e Isopar®), cloroalcanos, ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de metilo, ftalato de dimetilo, dibenzoato de etilenglicol, maleato de dibutilo, cumeno, diisononil-1,2-ciclohexanodicarboxilato (DINCH), tereftalato de dioctilo o diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol (TXIB), éteres, amidas y cetonas.

En una realización, el hidroperóxido orgánico se añade como una solución en agua, más preferentemente una solución acuosa al 30-80 % en peso. Ejemplos específicos de dichas soluciones son soluciones de ≥ 70 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo en agua y ≥ 85 % en peso de hidroperóxido de terc-amilo en agua.

Otras soluciones de hidroperóxido orgánico adecuadas son formulaciones que contienen ≥ 82 % de hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo mezclado con subproductos y ≥ 80 % de hidroperóxido de cumilo en cumeno.

La reacción de anhídrido con hidroperóxido orgánico se lleva a cabo en presencia de una base.

Ejemplos de bases adecuadas son aminas alquiladas, 4-(dimetilamino)piridina y los óxidos, hidróxidos, bicarbonatos, carbonatos, (hidro)fosfatos y carboxilatos de magnesio, litio, sodio, potasio o calcio. Otras bases adecuadas son materiales sólidos con funciones básicas que son capaces de capturar el ácido carboxílico, formando así un aducto. Ejemplos de dichos materiales sólidos son resinas de intercambio iónico básicas tales como poli(estireno-co-vinilbencilamina-co-divinilbenceno), N-{2-[bis(2-aminoetil)amino]etil}aminometil-poliestireno, dietilaminometil-poliestireno, copolímeros dimetilaminometilados de estireno y divinilbenceno, morfolina unida a un polímero, poli(4-vinilpiridina), zeolitas o sílices mesoporosas que contienen grupos alquilamina como sílice SBA-15 funcionalizada con 3-aminopropilsililo, aminas poliméricas y mezclas de uno o más de estos materiales. El aducto formado se puede eliminar de la mezcla de reacción mediante filtración.

La base se puede añadir en cantidades del 80 al 200 % en moles con respecto al anhídrido, más preferentemente 90-150 % en moles y de la manera más preferente 100-150 % en moles.

La reacción de la etapa a) se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de -10 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 0 a 80 °C, y de la manera más preferente en el intervalo de 0 a 50 °C.

La relación molar de hidroperóxido orgánico a anhídrido está preferentemente en el intervalo de 0,8-1,6, más preferentemente de 0,9-1,4 y de la manera más preferente de 0,95-1,2.

La reacción no requiere la presencia de un disolvente. Sin embargo, si el producto final (es decir, el peroxiéster) requiere dilución en un disolvente, se puede precargar un disolvente con el anhídrido o dosificarlo a la mezcla de reacción durante o después de la reacción. Los disolventes adecuados son alcanos, cloroalcanos, ésteres, éteres, amidas y cetonas. Los disolventes preferidos son (mezclas de) alcanos, tales como aceites minerales isododecano, Spirdane®, Isopar®, ésteres como acetato de etilo, acetato de metilo, dibenzoato de etilenglicol, maleato de dibutilo, diisononil-1,2-ciclohexanodicarboxilato (DINCH) o diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol (TXIB); y ftalatos, tales como ftalato de dimetilo o tereftalato de dioctilo.

De acuerdo con la etapa b), la sal o el aducto de ácido carboxílico se separa de la mezcla obtenida en la etapa a).

La separación se puede realizar por filtración o gravedad, usando equipos de separación convencionales, tales como un separador líquido/líquido, una centrifuga, una columna a contracorriente (pulsada o empaquetada), (una combinación de) mezcladores-sedimentadores o un separador continuo (de placas).

Si se desea, se puede añadir una pequeña cantidad de un agente reductor, tal como sulfito y/o yoduro, para descomponer cualquier hidropéroxido orgánico.

Cualquier compuesto peroxi residual en la fase acuosa se puede eliminar lavando la fase acuosa con un disolvente y/o un anhídrido, preferentemente el anhídrido de fórmula $R^1-C(=O)-O-C(=O)-R^2$.

Después de eliminar el ácido carboxílico, la fase orgánica que contiene el peroxiéster puede purificarse y/o secarse. La purificación se puede realizar lavando con agua, que contiene opcionalmente sales, bases o ácidos, mediante filtración sobre, por ejemplo, negro de humo o tierra de diatomeas, y/añadiendo un agente reductor (por ejemplo, una solución de sulfito) para reducir el contenido de hidropéroxido. El secado se puede realizar usando una sal de secado como $MgSO_4$ o Na_2SO_4 o usando una etapa de secado al aire o al vacío. Si el peroxiéster debe emulsionarse en agua, se puede prescindir de una etapa de secado. El tratamiento con el agente reductor se realiza preferentemente a 5-40 °C y un pH en el intervalo de 4-8.

En la etapa c), el ácido carboxílico se libera, por ejemplo, al

(i) acidificar la fase acuosa que contiene la sal de ácido carboxílico,

(ii) dividir el aducto (por ejemplo, mediante calentamiento o acidificación) y separar físicamente (por ejemplo, destilar) el ácido carboxílico del material sólido con funciones básicas, o

(iii) dividir la sal mediante separación por membrana electroquímica, por ejemplo, electrodiálisis con membrana bipolar (BPM).

Los ácidos preferidos para acidificar y protonar el ácido carboxílico son ácidos con un pKa por debajo de 3, tales como H_2SO_4 , HCl, $NaHSO_4$, $KHSO_4$ y similares. De la manera más preferente se usa H_2SO_4 . Si se usa H_2SO_4 , se añade preferentemente como una solución al 90-96 % en peso. La acidificación se realiza, preferentemente, a un pH por debajo de 6, más preferentemente por debajo de 4,5 y de la manera más preferente por debajo de 3. El pH resultante es preferentemente no inferior a 1.

Además del ácido, también se puede añadir a la fase acuosa una pequeña cantidad de un agente reductor, tal como sulfito y/o yoduro, para descomponer cualquier residuo de peróxido. Se puede aplicar un tratamiento térmico (por ejemplo, a 20-80 °C) para descomponer cualquier residuo de peroxiéster.

La capa orgánica que contiene el ácido carboxílico se separa a continuación de cualquier capa acuosa que contenga sal. La separación se puede realizar por gravedad, usando equipos de separación convencionales, tales como un separador líquido/líquido, una centrifuga, una columna a contracorriente (pulsada o empaquetada), (una combinación de) mezcladores-sedimentadores o un separador continuo (de placas).

En algunas realizaciones, la separación se puede facilitar salando la fase líquida orgánica con una solución salina concentrada, por ejemplo, una solución de NaCl, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, Na_2SO_4 o K_2SO_4 al 20-30 % en peso. La sal reduce la solubilidad del ácido carboxílico en la fase líquida acuosa. Esta extracción se puede realizar en cualquier dispositivo adecuado, tal como un reactor, una centrifuga o un mezclador-sedimentador.

Especialmente para ácidos de menor peso molecular, tales como ácidos butírico, isobutírico, pentanoico y pentanoico ramificado con metilo o etilo, una cantidad residual del ácido permanecerá disuelta en la capa acuosa. Esta cantidad residual se puede recuperar mediante adsorción, destilación (azeotrópica) o extracción. Opcionalmente, se puede añadir una sal (por ejemplo, sulfato de sodio) a la capa acuosa para reducir la solubilidad del ácido carboxílico.

En otra realización, la liberación del ácido carboxílico se logra mediante separación por membrana electroquímica. Ejemplos de técnicas de separación por membrana electroquímica son la electrolisis con membrana y la electrodiálisis con membrana bipolar (BPM). BPM es el método de separación por membrana electroquímica preferido.

La separación por membrana electroquímica conduce a la división del carboxilato metálico en ácido carboxílico e hidróxido metálico (por ejemplo, NaOH o KOH) y la separación de ambas especies. Por tanto, conduce a (i) una mezcla que contiene ácido carboxílico y (ii) una solución de NaOH o KOH, separadas por una membrana.

La solución de NaOH o KOH se puede reutilizar en el proceso de la presente invención, por ejemplo en la etapa a).

- 5 Dependiendo de la temperatura, la concentración de sal y la solubilidad del ácido carboxílico en agua, la mezcla que contiene ácido carboxílico puede ser una mezcla bifásica de dos fases líquidas o una mezcla homogénea. Si se forma una mezcla homogénea en las condiciones de separación por membrana electroquímica (generalmente 40-50 °C), el enfriamiento de la mezcla a temperaturas por debajo de aproximadamente 30 °C y/o la adición de sal asegurará que se forme una mezcla bifásica. La capa líquida orgánica de esta mezcla bifásica que contiene ácido carboxílico se puede separar, a continuación, de la capa acuosa por gravedad o usando un equipo como una centrífuga.

- 15 La fase orgánica que contiene ácido carboxílico se purifica opcionalmente para eliminar volátiles como hidroperóxidos, alcoholes, cetonas, alquenos y agua antes de usarla en la etapa e). Estos volátiles se pueden eliminar mediante adsorción, destilación o secado con sal, tamices moleculares, etc. La destilación es la forma preferida de purificación. La destilación implica, preferentemente, dos etapas de recogida del producto, una para recoger impurezas como alcoholes y otra para recoger el agua restante, opcionalmente como un azeótropo con el ácido carboxílico.

- 20 De acuerdo con las etapas e) y f), el ácido carboxílico se hace reaccionar posteriormente con un anhídrido de ácido o una cetena de fórmula $C(R^4)_2=C=O$, seleccionándose cada R^4 independientemente entre H y CH_3 , preferentemente con anhídrido acético, para formar un anhídrido con la fórmula $R^1-C(=O)-O-C(=O)-R^2$, que posteriormente se recicla al menos parcialmente a la etapa a) y se usa nuevamente para producir el peroxiéster.

- 25 La reacción de la etapa e), en particular la reacción con anhídrido acético, se realiza ventajosamente en una columna de destilación reactiva, que se alimenta en las secciones intermedias con el ácido carboxílico y el anhídrido acético. El producto anhídrido se extrae del fondo de la columna y el producto ácido acético se recoge de la parte superior de la columna. Un método alternativo consiste en producir el anhídrido en un reactor agitado coronado por una columna de destilación. Esto permite que el ácido acético se destile cuando se forma para cambiar el equilibrio. El documento US 2005/014974 divulga un proceso para preparar anhídrido isobutírico haciendo reaccionar anhídrido acético con ácido isobutírico y que contiene una etapa de destilación del ácido acético formado. Preferentemente, la columna de destilación es suficientemente eficaz para obtener ácido acético de alta pureza. La eficiencia de la columna es preferentemente de al menos 8 placas teóricas. El ácido acético de alta pureza se puede vender y/o usar para diversos fines.

- 30 La reacción con la cetena de fórmula $C(R^4)_2=C=O$ se realiza preferentemente en un dispositivo de adsorción a contracorriente, como se divulga en el documento US 2.589.112. La cetena preferida tiene la fórmula $CH_2=C=O$.

- 35 Puede usarse un catalizador en la etapa e), aunque se prefiere realizar la reacción en ausencia de catalizador. Ejemplos de catalizadores adecuados son óxidos, hidróxidos, bicarbonatos, carbonatos y carboxilatos de magnesio, litio, sodio, potasio o calcio.

La relación molar de ácido carboxílico respecto a anhídrido acético está, preferentemente, en el intervalo de 0,5:1 a 5:1, más preferentemente de 1,5:1-2,2:1, de la manera más preferente de 1,8:1 a 2,2:1. Podría usarse un ligero exceso de ácido carboxílico con respecto al anhídrido acético.

- 40 La reacción se realiza, preferentemente, a una temperatura de 70-200 °C, preferentemente 100-170 °C, de la manera más preferente 120-160 °C. La temperatura se puede mantener en el valor deseado ajustando la presión en el reactor. Esta presión está, preferentemente, en el intervalo de 1-100 kPa, más preferentemente de 5-70 kPa.

Después de la finalización de la reacción, cualquier exceso de anhídrido acético que se pueda haber formado se puede eliminar por destilación para purificar el anhídrido de fórmula $R^1-C(=O)-O-C(=O)-R^2$.

- 45 Este anhídrido se puede usar a continuación de nuevo en la etapa a).

En una realización preferida, el ácido carboxílico que se usa en la etapa e) se obtiene de dos o tres fuentes. La primera fuente de ácido carboxílico es el ácido carboxílico que se libera en la etapa c). La segunda fuente de ácido carboxílico se obtiene por oxidación del aldehído correspondiente de acuerdo con la etapa d), como se describe a continuación. La tercera fuente es una cantidad adicional de ácido carboxílico obtenido de cualquier otra forma.

- 50 Como fuente de oxígeno para la etapa d) se usa preferentemente aire, aunque también se puede usar oxígeno puro o aire enriquecido en oxígeno o aire pobre en oxígeno. La fuente de oxígeno se puede añadir a la mezcla de reacción alimentándola como gas al reactor, preferentemente usando un rociador.

La reacción de la etapa d) se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 70 °C, más preferentemente en el intervalo de 10 a 60 °C, y de la manera más preferente en el intervalo de 20 a 55 °C.

Preferentemente se usa presión atmosférica; a menor presión el aldehído puede evaporarse, lo cual no es deseado.

Opcionalmente se puede usar un catalizador. Muy buenos catalizadores que no sólo aceleran la oxidación sino que también aumentan el rendimiento de ácido son el negro de platino y las sales férricas. También son útiles las sales de cerio, níquel, plomo, cobre y cobalto, particularmente sus sales de ácido carboxílico.

- 5 El catalizador se puede añadir en cantidades del 0 al 20 % en moles con respecto al aldehído, más preferentemente del 0-5 % en moles y de la manera más preferente del 0-2 % en moles.

- Ejemplos de peroxiésteres para los que este proceso es especialmente adecuado son peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-hexilo, 1-peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-hexilo, 1-peroxineoheptanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxineoheptanoato de terc-amilo, peroxineoheptanoato de terc-hexilo, 1-peroxineononanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineononanoato de terc-butilo, peroxineononanoato de terc-amilo, peroxineononanoato de terc-hexilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-hexilo, 1-peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-amilo, peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-hexilo, 1-peroxi-1,3,3,5-trimetilhexanoato de 1,3,3-tetrametilbutilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-amilo, peroxiisobutirato de terc-hexilo, 1-peroxi-isobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-butirato de terc-butilo, peroxi-n-butirato de terc-amilo, peroxi-n-butirato de terc-hexilo, peroxiisovalerato de terc-butilo, peroxiisovalerato de terc-amilo, peroxiisovalerato de terc-hexilo, 1-peroxi-isovalerato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-valerato de terc-butilo, peroxi-n-valerato de terc-amilo, peroxi-n-valerato de terc-hexilo, 1-peroxi-n-butirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxi-m-clorobenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-m-clorobenzoato de terc-butilo, peroxi-m-clorobenzoato de terc-amilo, peroxi-m-clorobenzoato de terc-hexilo, 1-peroxi-o-metilbenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-o-metilbenzoato de terc-butilo, peroxi-o-metilbenzoato de terc-amilo, peroxi-o-metilbenzoato de terc-hexilo, 1-butilperoxifenilacetato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxifenilacetato de terc-butilo, peroxifenilacetato de terc-amilo, peroxifenilacetato de terc-hexilo, peroxi-2-cloroacetato de terc-butilo, peroxi-2-cloroacetato de terc-amilo, peroxi-2-cloroacetato de terc-hexilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-butilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-amilo, 1-peroxi-neodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, 1-peroxi-pivalato de 1,1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, 1-peroxi-2-etilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, 1-peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo y 1-peroxi-isobutirato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo.
- 30 Los peroxiésteres preferidos incluyen peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-amilo, 1-peroxiisobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-butirato de terc-butilo, peroxi-n-butirato de terc-amilo, 1-peroxi-n-butirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxiisovalerato de terc-butilo, peroxiisovalerato de terc-amilo, 1-peroxi-isovalerato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-butilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-amilo, 1-peroxi-2-metilbutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-valerato de terc-butilo, peroxi-n-valerato de terc-amilo y 1-peroxi-n-valerato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

El proceso de acuerdo con la presente invención y sus etapas individuales se pueden realizar de forma discontinua o de forma continua. Las etapas que preferentemente se realizan en modo continuo son la destilación reactiva para preparar el anhídrido en la etapa e) y el aislamiento y purificación del ácido carboxílico en la etapa c).

También se pueden usar combinaciones de funcionamiento discontinuo y continuo. Ejemplos de combinaciones son:

- 40 - una reacción discontinua para obtener el peroxiéster en la etapa a), seguida de una separación discontinua y una purificación continua del ácido carboxílico y una destilación reactiva continua hacia el anhídrido en la etapa e),
- una reacción continua para obtener el peroxiéster y separación y purificación del ácido carboxílico, seguida de una destilación en modo discontinuo para obtener el anhídrido en la etapa e), o
- 45 - una reacción discontinua para obtener peroxiéster y separación del producto, seguida de una purificación en modo continuo del ácido carboxílico y una destilación reactiva continua para obtener el anhídrido en la etapa e).

- El peroxiéster obtenido mediante el proceso de acuerdo con la presente invención se puede usar, por ejemplo, en la polimerización de monómeros y/o en la modificación de polímeros, en las cantidades habituales y usando métodos convencionales. Ejemplos específicos de aplicaciones incluyen la polimerización de etileno, cloruro de vinilo, estireno y (met)acrilatos. Los peroxiésteres son adecuados para el curado de acrilatos, poliésteres insaturados y ésteres vinílicos, así como para la reticulación de elastómeros, cauchos y olefinas.
- 50

Los hidroxiperoxiésteres son particularmente adecuados para su uso en reacciones de modificación de (co)polímeros, por ejemplo, la preparación de poli(met)acrilatos funcionalizados con hidroxilo. Dichos acrilatos se pueden usar, por ejemplo, en resinas de recubrimiento con alto contenido de sólidos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

En un reactor vacío equipado con un termómetro y un impulsor de turbina se cargaron 42,3 g de heptano y 94,7 g de hidroperóxido de terc-amilo al 82 %, a 10 °C. Mientras se agitaba lo suficientemente rápido para mantener mezclado el contenido del reactor, se dosificaron 122,5 g de anhídrido isobutírico y 125 g de NaOH al 25 % en peso en 45 minutos a 10-15 °C. La mezcla se prolongó durante 80 minutos, durante los cuales se añadieron 7,6 g de NaOH al 25 % en peso para mantener el pH por encima de 12.

La capa acuosa se separó de la capa orgánica y la capa orgánica se trató posteriormente con una solución de sulfito para destruir el hidroperóxido residual. Posteriormente, el producto resultante se lavó con una solución de bicarbonato y se secó con $\text{MgSO}_4 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El producto contenía el 68,3 % en peso de peroxiisobutirato de terc-amilo. El rendimiento de peroxiisobutirato de terc-amilo fue del 91 %.

La capa acuosa se lavó con heptano para eliminar cualquier peroxiisobutirato de terc-amilo residual. A la fase acuosa separada se le añadió sulfito de sodio para reducir cualquier hidroperóxido residual. A continuación, se trató la fase acuosa con H_2SO_4 al 96 % en peso para reducir el pH a 2,5. Se dejó que las capas se separaran por gravedad a 40 °C. La capa orgánica consistía en ácido isobutírico húmedo. Después de la eliminación azeotrópica del agua en un rotavapor (200 mbares, 80 °C), el ácido isobutírico se mezcló con ácido isobutírico de otra fuente (en este caso, Sigma Aldrich) y se mezcló con anhídrido acético en una relación molar de ácido isobutírico:anhídrido acético de 2:1,05 y se calentó para destilar ácido acético (< 400 mbares a 120 °C) y obtener anhídrido isobutírico como residuo. A continuación, este anhídrido se recicló a la primera etapa.

Ejemplo 2

A un vaso de precipitados de 300 ml equipado con un agitador y un termómetro rodeado por un baño de hielo, se le añadieron 40,4 gramos de hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (90,5 % en peso; 0,25 moles) y 12,84 g de n-nonano. La mezcla se agitó y la temperatura se mantuvo a 20 °C mientras se dosificaban 39,9 g (0,25 moles) de anhídrido isobutírico en 30 minutos y 45 g de NaOH al 25 % en peso (0,28 moles) en 100 minutos.

Después de 15 minutos tras la reacción, se añadieron 20 g de agua y se dejó que las capas se separaran por gravedad. La capa orgánica se eliminó y se trató con una solución de sulfito para reducir el hidroperóxido y se lavó con una solución de bicarbonato. El producto se secó con sulfato de magnesio y se filtró sobre un filtro de vidrio para obtener un producto que contenía el 69,5 % en peso de peroxiisobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (picos de FT-IR a 1774 cm^{-1} y 1072 cm^{-1}).

La capa acuosa (88,6 gramos) se extrajo dos veces con 20 g de n-nonano a 20 °C para eliminar los peroxiésteres y el hidroperóxido. La fase acuosa extraída se trató con 15,8 g de H_2SO_4 al 96 % en peso para reducir el pH a 2,5. Se dejó que las capas se separaran por gravedad a 40 °C. La capa orgánica consistía en 25,3 g de ácido isobutírico húmedo.

Después de la eliminación azeotrópica del agua en un rotavapor (200 mbares, 80 °C), el ácido isobutírico se mezcló con ácido isobutírico de otra fuente (en este caso, de Sigma Aldrich) y se mezcló con anhídrido acético en una relación molar de ácido isobutírico:anhídrido acético de 2:1,05 y se calentó para destilar ácido acético (< 400 mbares a 120 °C) y obtener anhídrido isobutírico como residuo. A continuación, este anhídrido se recicló a la primera etapa.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un peroxiéster que comprende las siguientes etapas:
 - a) producir una mezcla que comprende uno o más peroxiésteres y una o más sales o aductos de ácido carboxílico haciendo reaccionar un anhídrido con la fórmula $R^1-C(=O)-O-C(=O)-R^2$ con un hidroperóxido orgánico de fórmula $R^3(OOH)_n$ en presencia de una base,

en donde R^1 se selecciona entre grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y arilalquilo lineales y ramificados con 1-17 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con sustituyentes que contienen oxígeno y/o halógeno, R^2 se selecciona entre grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y arilalquilo lineales y ramificados con 2-17 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con sustituyentes que contienen oxígeno y/o halógeno, R^3 es un grupo alquilo terciario con 3-18 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos que contienen oxígeno y/o halógeno y/o grupos insaturados, y n es un número entero en el intervalo de 1-3,
 - b) separar las una o más sales o aductos de ácido carboxílico de la mezcla producida en la etapa a),
 - c) liberar el ácido carboxílico de la sal o aducto,
 - d) producir opcionalmente una cantidad adicional de ácido carboxílico haciendo reaccionar un aldehído de fórmula $R^2-C(=O)H$ con oxígeno,
 - e) hacer reaccionar el ácido carboxílico obtenido en la etapa c) y opcionalmente una cantidad adicional de ácido carboxílico de fórmula $R^2-C(=O)OH$, obteniéndose dicha cantidad adicional de ácido carboxílico de la etapa d) y/u obteniéndose de otra manera, con un anhídrido de ácido o una cetena de fórmula $C(R^4)_2=C=O$, seleccionándose cada R^4 independientemente entre H y CH_3 , preferentemente con anhídrido acético, para formar un anhídrido con la fórmula $R^1-C(=O)-O-C(=O)-R^2$, y
 - f) reciclar al menos parte del anhídrido formado en la etapa e) a la etapa a).
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico se hace reaccionar en la etapa e) con anhídrido acético.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde una cantidad adicional de ácido carboxílico se produce en la etapa d) y se hace reaccionar en la etapa e).
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido carboxílico se libera de su sal en la etapa c) mediante acidificación.
5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el ácido carboxílico se libera de su sal en la etapa c) mediante separación por membrana electroquímica, preferentemente electrodíálisis con membrana bipolar (BPM).
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, durante la etapa e), se elimina el ácido acético de la mezcla de reacción.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa e) se realiza en una columna de destilación reactiva.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R^3 es un grupo alquilo terciario, opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo.

9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde n es 1 o 2, preferentemente 1.

5 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el hidroperóxido orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de terc-hexilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo e hidroperóxido de cumilo.

10 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R¹ y R² se seleccionan individualmente entre grupos alquilo lineales y ramificados con 2-17, preferentemente, 2-11, más preferentemente 2-8 y de la manera más preferente 3-6 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con un grupo alcoxi.

15 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el anhídrido de fórmula R¹-C(=O)-O-C(=O)-R² se selecciona entre el grupo que consiste en anhídrido n-butírico, anhídrido isobutírico, anhídrido n-valérico, anhídrido isovalérico, anhídrido isobutírico, anhídrido 2-metilbutírico, anhídrido 2-metilhexanoico, anhídrido 2-propilheptanoico, anhídrido isononanoico, anhídrido ciclohexanocarboxílico, anhídrido 2-etilhexanoico, anhídrido caproico, anhídrido caprílico y anhídrido láurico.

20 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el peroxiéster se selecciona entre el grupo que consiste en peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-amilo, 1-peroxiisobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-butirato de terc-butilo, peroxi-n-butirato de terc-amilo, 1-peroxi-n-butirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxiisovalerato de terc-butilo, peroxiisovalerato de terc-amilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-butilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-amilo, 1-peroxi-isovalerato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-valerato de terc-butilo, peroxi-n-valerato de terc-amilo y 1-peroxi-n-valerato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

25