

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 940 100**

51 Int. Cl.:

C07C 51/16 (2008.01)

C07C 53/126 (2010.01)

C11C 1/02 (2008.01)

C11C 3/00 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2019 PCT/EP2019/070939**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2020 WO20025814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2019 E 19745646 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2023 EP 3830068**

54 Título: **Procedimiento para la escisión y oxidación de ésteres**

30 Prioridad:

03.08.2018 EP 18187234

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

03.05.2023

73 Titular/es:

VÖLPKER SPEZIALPRODUKTE GMBH (50.0%)

Fabrikstraße 1

39393 Völpke, DE y

KAHL GMBH & CO. KG (50.0%)

72 Inventor/es:

HOFMANN, TOMMY;

KÜHN, FRITZ ELMAR;

NAGORNY, NICOLAI y

SCHLÜTER, MARC

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 940 100 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 la escisión y oxidación de ésteres

Las ceras se utilizan como aditivos o sustancias activas en una variedad de productos. Grandes cantidades de ceras brutas, tales como la cera montana, cera de salvado de arroz, cera de carnauba o cera de abeja, se refinan antes de su aplicación. El procedimiento de refinado puede implicar la escisión de los ésteres de ceras y la oxidación de los alcoholes resultantes a ácidos carboxílicos con el fin de aumentar el índice de acidez de la cera. Un mayor índice de acidez, es decir, una mayor concentración de ácidos en una cera conduce a una cera procesada con propiedades modificadas, p. ej., en cuanto a la procesabilidad de la misma. Así, la escisión y oxidación de los ésteres de ceras pueden ampliar el campo de uso de la cera bruta.

Hoy en día, una gran parte de la cera refinada se obtiene utilizando grandes cantidades de ácido cromosulfúrico, es decir, una mezcla de reactivos de Cr(VI) y ácido sulfúrico (p. ej. documentos DE 102 31 886 A1, DE 10 2013 007 638 A1). Se puede estimar que aproximadamente 60% de la producción anual de 15 000 a 25 000 toneladas de cera montana, se refina utilizando ácido cromosulfúrico, por lo que se gastan cantidades importantes de cromo y ácido sulfúrico para este procedimiento. Aunque mientras tanto se dispone de métodos para el reciclaje de cromo, es deseable una reducción del uso de este metal pesado, que está clasificado como una sustancia peligrosa para el agua.

Además, la reacción de ceras con ácido cromosulfúrico tiene una eficacia limitada para aumentar el índice de acidez de la cera. Por lo tanto, muchas ceras brutas deben reaccionar con ácido sulfúrico (50%) y reactivos de Cr(VI) (tales como CrO₃, Na₂Cr₂O₇) varias veces (véase el documento DE 102 31 886 A1). Para cada reacción, se utilizan típicamente 3-6 kg de ácido sulfúrico al 50% y 1-1.5 kg de CrO₃ (o cantidades correspondientes de otros reactivos de Cr(VI)) por kg de cera bruta. Así, para 1 kg de cera que se somete tres veces a la reacción con ácido cromosulfúrico, pueden necesitarse más de 9 kg de ácido sulfúrico al 50% y más de 3 kg de CrO₃.

Con el fin de proporcionar cera de salvado de arroz con altos índices de acidez, la publicación internacional WO 2014/060082 describe un procedimiento en donde la cera se oxida con ácido cromosulfúrico en presencia de promotores de oxidación. La publicación internacional WO 2014/060081 describe un procedimiento en donde la cera de salvado de arroz se saponifica en un primer paso, seguido de una oxidación usando ácido cromosulfúrico. Se recomienda que la saponificación se realice bajo presión, ya que según esta solicitud "una saponificación sin presión sólo es posible con un exceso considerable de KOH o NaOH y [...] el uso de disolvente adicional". Un enfoque alternativo para la oxidación de ésteres de ceras que no depende del uso de ácido cromosulfúrico se describe en el documento DE 3726514, que se refiere a un procedimiento para la producción de ácidos montanos mediante la oxidación de cera montana bruta en estado fundido con hidróxido alcalino sin agua a temperaturas elevadas de aprox. 300°C.

En vista de lo anterior, la presente invención proporciona un procedimiento para la oxidación de ésteres, preferiblemente de ésteres contenidos en una cera bruta, que puede llevarse a cabo de manera eficiente con altos rendimientos, a temperaturas moderadas, sin necesidad de alta presión y con consumo reducido de reactivos potencialmente peligrosos.

La presente invención proporciona un procedimiento para la oxidación de un éster mediante una reacción de escisión del éster seguida de la oxidación del componente alcohol del éster, comprendiendo dicho procedimiento

una etapa de someter un material de partida que comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico que tiene un número de carbonos de 14 o más con un alcohol que tiene un número de carbonos de 14 o más, a una reacción de escisión de éster en donde al menos una parte de uno o más ésteres se hidroliza para obtener una mezcla de una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más y uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 o más, y en donde la reacción de escisión del éster se lleva a cabo a presión atmosférica y en un intervalo de temperatura de 90 a 140°C usando una base acuosa con una concentración de la base en agua de 20% en peso o más;

una etapa de acidificación de una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más para obtener uno o más ácidos carboxílicos; y

una etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 o más para obtener uno o más ácidos carboxílicos;

en donde la etapa de acidificación de las sales de ácidos carboxílicos y la etapa de oxidación de los alcoholes se pueden llevar a cabo simultáneamente o sucesivamente.

El material de partida que se somete a una reacción de escisión de ésteres en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico que tiene un número de carbonos de 14 o más con un alcohol que tiene un número de carbonos de 14 o más. Se entenderá a este respecto que el número de carbonos del ácido carboxílico designa el número total de átomos de carbono contenidos en el ácido carboxílico que forma el éster (también denominado en el presente documento componente ácido carboxílico del éster), y el número de carbonos del alcohol designa el número total de átomos de carbono contenidos en el alcohol que forma el éster

(también denominado en el presente documento componente alcohol del éster).

5 Preferiblemente, el material de partida comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico con un número de carbonos de 16 o más y un alcohol con un número de carbonos de 16 o más, más preferiblemente uno o más ésteres de un ácido carboxílico con un número de carbonos de 16 o más y 42 o menos con un alcohol con un número de carbonos de 16 o más y 42 o menos, e incluso más preferiblemente uno o más ésteres de un ácido carboxílico con un número de carbonos de 20 o más y 40 o menos y un alcohol de 20 o más y 40 o menos.

10 Se apreciará a este respecto que, en las moléculas de éster contenidas en el material de partida, el número de átomos de carbono en el componente ácido carboxílico no tiene que ser el mismo que el número de átomos de carbono en el componente alcohol. Además, como indica la expresión "uno o más", el material de partida puede comprender mezclas de ésteres con diferentes componentes ácido carboxílico y/o diferentes componentes alcohol.

15 En cuanto a la estructura del ácido carboxílico y el alcohol que forman los ésteres contenidos en el material de partida, se prefiere que los ácidos carboxílicos sean ácidos carboxílicos alifáticos, más preferiblemente ácidos carboxílicos ramificados o lineales, y lo más preferiblemente ácidos carboxílicos lineales. Si bien los ácidos carboxílicos pueden tener otros grupos funcionales además del grupo ácido carboxílico -COOH que está implicado en la formación del enlace éster -C(O)O- entre el ácido carboxílico y el alcohol, se prefiere que tengan un grupo ácido carboxílico (es decir, el grupo ácido carboxílico que forma parte del enlace éster en el éster), y ningún otro grupo funcional.

20 Con respecto al alcohol, se prefiere que los alcoholes sean alcoholes alifáticos, más preferiblemente ramificados o lineales, y lo más preferiblemente alcoholes lineales. Aunque los alcoholes pueden tener otros grupos funcionales además de un grupo alcohólico -OH que está implicado en la formación del enlace éster -O(O)C- entre el alcohol y el ácido carboxílico, se prefiere que tengan un grupo alcohólico -OH (es decir, el grupo alcohólico que forma parte del enlace éster en el éster), y ningún otro grupo funcional. El alcohol es preferiblemente un alcohol primario.

En vista de lo anterior, se entenderá que un material de partida preferido para someterlo a una reacción de escisión de ésteres en el procedimiento según la invención es uno que comprende uno o más ésteres de fórmula



25 en donde $m+2$ corresponde al número de carbonos del componente ácido carboxílico del éster, y es 14 o más (es decir, m es 12 o más), y $n+1$ corresponde al número de carbonos del componente alcohol del éster, y es también 14 o más (es decir, n es 13 o más).

30 También en línea con lo anterior, $m+2$ es preferiblemente 16 o más (es decir, m es 14 o más), más preferiblemente $m+2$ es 16 o más y 42 o menos (es decir, m es 14 o más y 40 o menos), e incluso más preferiblemente $m+2$ es 20 o más y 40 o menos (es decir, m es 18 o más y 38 o menos). $n+1$ es preferiblemente 16 o más (es decir, n es 15 o más), más preferiblemente $n+1$ es 16 o más y 42 o menos (es decir, n es 15 o más y 41 o menos), e incluso más preferiblemente $n+1$ es 20 o más y 40 o menos (es decir, n es 19 o más y 39 o menos).

35 Un material de partida al que se puede aplicar el procedimiento de la presente invención de una manera particularmente ventajosa, y que comprende ésteres como se han comentado anteriormente, es una cera. Por lo tanto, se prefiere particularmente que el material de partida que comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico que tiene un número de carbonos de 14 o más con un alcohol que tiene un número de carbonos de 14 o más, o los ésteres preferidos comentados anteriormente, sea una cera. Se prefiere aún más que la cera sea una cera natural, tal como una cera vegetal o una cera animal.

40 Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención es preferiblemente un procedimiento para la oxidación de un éster que está contenido en una cera (también denominado éster de cera) mediante una reacción de escisión del éster, seguida de la oxidación del componente alcohol del éster, para proporcionar un producto de oxidación de la cera.

45 Ejemplos de dicha cera que son particularmente adecuados para uso como material de partida que contiene éster en el procedimiento según la invención son la cera de salvado de arroz, cera de girasol, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de caña de azúcar y cera de abeja. Entre las ceras, y por lo tanto entre los materiales de partida en general, se prefiere particularmente la cera de salvado de arroz.

Además de los ésteres comentados anteriormente, el material de partida usado en el procedimiento según la invención puede comprender otro compuesto, p. ej. compuestos que normalmente están presentes en las ceras naturales, tales como ácidos carboxílicos o alcoholes no esterificados.

50 En el procedimiento según la invención, el material de partida comprende los ésteres de un ácido carboxílico con un número de carbonos de 14 o más y un alcohol con un número de carbonos de 14 o más en una cantidad de preferiblemente 30% en peso o más, más preferiblemente 60% en peso o más, y lo más preferiblemente 80% en peso o más, basado en el peso total del material de partida como 100% en peso.

La reacción de escisión de ésteres a la que se somete el material de partida que comprende los ésteres se lleva a

cabo a una temperatura de 80°C o más. Típicamente, la temperatura es suficientemente alta para que el material de partida forme una fase líquida a la temperatura de reacción, es decir, que los ésteres que van a someterse a la reacción de escisión de ésteres estén en estado fundido.

5 Según la invención, la temperatura de reacción de la reacción de escisión de ésteres está entre 90°C y 140°C. El límite superior de la temperatura de reacción se puede ajustar al punto de ebullición de la base acuosa utilizada como reaccionante en la reacción de escisión de ésteres. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 120°C o menos. Por lo tanto, un intervalo de temperatura preferido para la temperatura de reacción a la que se lleva a cabo la reacción de escisión de ésteres es de 90 a 140°C, más preferiblemente de 100 a 140°C, aún más preferiblemente de 100 a 120°C, y lo más preferiblemente de 110 a 120°C.

10 La reacción de escisión de ésteres según el procedimiento se lleva a cabo con una base acuosa concentrada, de manera que el calor de la reacción puede conducir a un aumento de la temperatura una vez iniciada la reacción. Por lo tanto, puede ser ventajoso para un control de la reacción comenzarla a temperaturas en el extremo inferior de los intervalos y los intervalos preferidos comentados anteriormente, y aumentar la temperatura solo lentamente hacia temperaturas en el extremo superior de estos intervalos/intervalos preferidos.

15 En el procedimiento según la presente invención, la reacción de escisión de ésteres se lleva a cabo utilizando una base acuosa, es decir, una base contenida en agua como disolvente, a la que se exponen el uno o más ésteres comprendidos por el material de partida. Durante la reacción de escisión de ésteres, los ésteres sometidos a la reacción de escisión se hidrolizan para producir una sal de ácido carboxílico y un alcohol.

20 Como base, se pueden utilizar compuestos conocidos convencionalmente que son capaces de proporcionar iones hidroxilo (OH⁻) en una solución acuosa. En el contexto de la invención, se usan preferiblemente hidróxidos metálicos u óxidos metálicos como base, y NaOH y KOH son ejemplos particularmente preferidos de tales bases.

25 En la base acuosa, la base normalmente se disuelve completamente en agua a la temperatura de reacción de la reacción de escisión de ésteres, pero también se puede utilizar una solución saturada de la base en donde una parte de la base permanece sin disolver. Si está presente una base no disuelta al comienzo de la reacción, aún puede participar en la reacción cuando la base se consume mientras continúa la escisión del éster. Sin embargo, se prefiere que la base acuosa utilizada para la reacción de escisión de ésteres represente una solución de la base en donde la base se disuelva completamente a la temperatura de reacción de la reacción de escisión de ésteres, es decir, que represente una base acuosa en donde no quede ninguna base sin disolver.

30 En la base acuosa que se usa para llevar a cabo la reacción de escisión de ésteres, la concentración de la base en agua es de 20% en peso o más, preferiblemente de 25% en peso o más, más preferiblemente de 30% en peso o más, y aún más preferiblemente de 35% en peso o más. La concentración en % en peso a la que se hace referencia en el presente documento indica la concentración de la base disuelta en relación con el peso total de la base disuelta y el agua en la base acuosa. Se encontró que dichas concentraciones y las concentraciones preferidas permiten que la reacción de escisión de ésteres avance con rendimientos ventajosamente elevados que se pueden lograr durante

35 períodos cortos de tiempo para la reacción.

La cantidad de la base acuosa que se usa para la reacción de escisión de ésteres puede seleccionarse adecuadamente dependiendo de la concentración de la base y de la cantidad de éster que se va a hidrolizar en la reacción de escisión de ésteres. Generalmente, la cantidad de la base acuosa utilizada en la reacción de escisión de ésteres es tal que están disponibles 1.0 equivalente molar de la base o más, preferiblemente 1.1 equivalentes molares de la base o más, por mol

40 de éster que se va a hidrolizar en la reacción de escisión de ésteres. Típicamente, cantidades disponibles de más de 1.3 equivalentes molares de la base no conducirán a un beneficio adicional para la reacción, por lo que son más preferidas cantidades disponibles de 1.0 equivalente molar a 1.3 equivalentes molares y son incluso más preferidas cantidades disponibles de 1.1 equivalentes molares a 1.3 equivalentes molares.

45 Como apreciará el lector experto, la cantidad de base que está disponible para la hidrólisis del éster puede verse afectada por componentes ácidos que pueden proporcionarse opcionalmente en el material de partida junto con uno o más ésteres que se someten a la reacción de escisión de ésteres. Por ejemplo, pueden estar presentes ácidos carboxílicos libres en una cera utilizada como material de partida, o pueden liberarse componentes ácidos en el material de partida en las condiciones de la reacción. Dichos componentes ácidos se pueden neutralizar (o pueden ser neutralizados por) una parte de la base que se añade al material de partida, de modo que esta parte de la base ya

50 no estará disponible para la reacción de escisión de ésteres. Por tanto, es preferible utilizar la base acuosa (i) en una cantidad de 1.0 equivalente molar de la base o más, más preferiblemente 1.1 equivalentes molares de la base o más, por mol de éster para hidrolizar en la reacción de escisión de ésteres, y (ii) una cantidad adicional de base que sea suficiente para neutralizar los componentes ácidos proporcionados opcionalmente en el material de partida. También en este contexto, normalmente no se necesitan más de 1.3 equivalentes molares por mol de éster a hidrolizar en (i).

55 Además, se entenderá que, si no se proporcionan tales componentes ácidos en el material de partida, la cantidad suficiente a la que se refiere el apartado (ii) será 0.

Se prefiere particularmente que la base acuosa se use (i) en una cantidad de 1.0 equivalente molar de la base o más, más preferiblemente 1.1 equivalentes molares de la base o más, por mol de éster contenido en el material de partida,

y (ii) una cantidad adicional de base que sea suficiente para neutralizar los componentes ácidos proporcionados opcionalmente en el material de partida. También en este contexto, típicamente no se necesitan en (i) más de 1.3 equivalentes molares por mol de éster contenido en el material de partida.

5 En línea con lo anterior, se entenderá que una realización preferida de la presente invención es un procedimiento para la oxidación de un éster que está contenido en una cera (también denominado éster de cera) mediante una reacción de escisión de éster, seguida de la oxidación del componente alcohol del éster, para proporcionar un producto de oxidación de la cera, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de someter una cera como material de partida que comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico que tiene un número de carbonos de 14 o más con un alcohol que tiene un número de carbonos de 14 o más, a una reacción de escisión de ésteres en donde al menos una parte del uno o más ésteres se hidroliza para obtener una mezcla de una o más sales de ácido carboxílico con un número de carbonos de 14 o más y uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 o más, en donde la reacción de escisión de ésteres se lleva a cabo a presión atmosférica y en un intervalo de temperatura de 90 a 140°C exponiendo los ésteres comprendidos en la cera a una base acuosa con una concentración de la base en agua de 20% en peso o más, más preferiblemente de 25% en peso o más,

10 y en donde la base acuosa se usa en una cantidad tal que están disponibles 1.0 equivalente molar de la base o más, preferiblemente 1.1 equivalentes molares de la base o más, por mol de éster para hidrolizar en la reacción de escisión de ésteres;

una etapa de acidificación de una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más para obtener uno o más ácidos carboxílicos; y

15 una etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 o más para obtener uno o más ácidos carboxílicos;

en donde la etapa de acidificación de las sales de ácido carboxílico y la etapa de oxidación de los alcoholes se pueden llevar a cabo simultáneamente o sucesivamente.

20 El material de partida que contiene los ésteres y la base acuosa se combinan en una mezcla de reacción con el fin de llevar a cabo la reacción de escisión de ésteres exponiendo los ésteres a la base acuosa con una concentración de la base en agua como se define en el presente documento.

25 Estarán disponibles varios enfoques para el experto en la materia con el fin de proporcionar una mezcla de reacción del material de partida que comprende los ésteres y la base acuosa, y para llevar a cabo la reacción de escisión de ésteres. Por ejemplo, la base acuosa se puede combinar con el material de partida en una porción, o se puede añadir al material de partida de forma discontinua o de forma continua durante un cierto periodo de tiempo. Preferiblemente, cuando se combinan el material de partida y la base acuosa, el material de partida se mantiene a una temperatura en la que forma una fase líquida, es decir, los ésteres que van a someterse a la reacción de escisión de ésteres están en estado fundido. La base acuosa se puede combinar con el material de partida mientras se mantiene a temperatura ambiente (p. ej., 20°C). Sin embargo, con el fin de lograr que se disuelva una concentración alta de base en el agua de la base acuosa, puede ser ventajoso proporcionar la base acuosa a temperaturas superiores a la temperatura ambiente para combinarla con el material de partida.

30 Además, con el fin de proporcionar la mezcla de reacción del material de partida que comprende los ésteres y la base acuosa, se puede combinar el material de partida con una base acuosa, es decir, una base disuelta en agua, o formar la base acuosa en el sitio, p. ej. combinando primero el material de partida que comprende los ésteres con agua y añadiendo posteriormente una base. De manera similar, si se desea, la concentración de la base acuosa se puede ajustar combinando el material de partida con una base acuosa a una concentración más alta de la base y ajustando la concentración dentro de los límites definidos anteriormente añadiendo agua adicional a la mezcla. También se puede combinar el material de partida con una base acuosa en una concentración más baja y aumentar la concentración de la base hasta una concentración deseada de la base en agua como se define en el presente documento mediante evaporación del agua. Sin embargo, se prefiere que el material de partida se combine con una base acuosa que tenga una concentración de la base en agua como se define en el presente documento, de modo que los ésteres contenidos en el material de partida se expongan directamente a una base acuosa con una concentración adecuada de la base al comienzo de la reacción de escisión de ésteres.

35 Ventajosamente, con el fin de llevar a cabo el procedimiento según la presente invención, no es necesario el uso de disolventes orgánicos, y la reacción de escisión de ésteres transcurre eficientemente en las condiciones descritas anteriormente en ausencia de un disolvente orgánico. Por tanto, la reacción de escisión del éster se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de un disolvente orgánico. A este respecto, se entenderá que un disolvente, tal como se menciona en el presente documento, es una sustancia que es líquida por debajo del punto de fusión del material de partida que comprende uno o más ésteres, y a presión atmosférica (p. ej., 1013.25 hPa) y que se utiliza en una reacción para disolver o dispersar uno o más de los reaccionantes. En otras palabras, el material de partida que comprende el uno o más ésteres, que normalmente es un sólido o un sólido blando a temperatura ambiente y presión atmosférica, obviamente no está abarcado por los disolventes orgánicos mencionados anteriormente. Como entenderá el experto en la materia, el punto de fusión del material de partida que comprende uno o más ésteres es la temperatura más baja

a la que el material de partida forma una fase líquida (es decir, una fase líquida fundida).

En las condiciones descritas anteriormente, la reacción de escisión de ésteres puede llevarse a cabo eficazmente sin necesidad de presurizar la mezcla de reacción. Por lo tanto, la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica.

5 La reacción de escisión de ésteres del procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente durante un período de 10 h o menos, preferiblemente de 5 h o menos, y más preferiblemente de 3 h o menos.

10 Dado que la reacción de escisión de ésteres transcurre eficientemente en las condiciones descritas anteriormente, se pueden lograr tasas de conversión de 70% o más, ventajosamente de 80% o más, más preferiblemente de 90% o más, y aún más preferiblemente de 95% o más, incluso cuando se usan tiempos de reacción limitados como se mencionó anteriormente. La tasa de conversión se indica como el porcentaje molar de ésteres que se hidroliza durante la reacción de escisión de ésteres, basado en la cantidad molar de ésteres contenidos en el material de partida.

Posteriormente a la reacción de escisión de ésteres, el procedimiento según la invención comprende una etapa de acidificación de una o más sales de ácido carboxílico con un número de carbonos de 14 o más que resultan de la reacción de escisión de ésteres, para obtener uno o más ácidos carboxílicos.

15 Esta etapa se puede llevar a cabo, p. ej., añadiendo a la mezcla de reacción resultante de la reacción de escisión de ésteres un ácido o una solución acuosa de un ácido. Los ácidos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido cítrico. La concentración del ácido en la solución acuosa se puede ajustar, por ejemplo, al 10% en peso o más, p. ej. 20 o 50% en peso, o el ácido se puede añadir como una sustancia pura. Preferiblemente, el ácido o la solución ácida es líquido cuando se añade. Los ácidos diluidos son más preferibles para la adición que los ácidos puros, con el fin de garantizar que no se produzcan reesterificaciones (locales) ni oxidaciones incontroladas (p. ej., con ácido sulfúrico). El grado de dilución puede elegirse para adaptarse a las reacciones de seguimiento y los procedimientos de tratamiento preferidos y no está restringido por razones químicas. Las concentraciones de ácido entre 5 y 50% en peso demostraron ser fácilmente manejables, p. ej., para implementaciones de laboratorio de reacciones por lotes de hasta 1 kg, sin causar reesterificación u otras reacciones no deseadas.

25 En una etapa adicional del procedimiento según la presente invención, al menos una parte del uno o más alcoholes que se proporcionan mediante la reacción de escisión de ésteres se oxida para obtener uno o más ácidos carboxílicos.

30 La reacción de oxidación a la que se somete al menos una parte de los alcoholes proporcionados por la reacción de oxidación durante el procedimiento de la presente invención conduce a la oxidación de los alcoholes a ácidos carboxílicos. Los alcoholes pueden oxidarse cuantitativamente (es decir, completamente) a ácidos carboxílicos o, si se desea, la reacción de oxidación puede controlarse de manera que sólo se oxide una parte de los alcoholes. En ese caso, el material resultante de la reacción de oxidación todavía contendrá una parte de los alcoholes que se han proporcionado durante la reacción de escisión de ésteres.

35 Es posible separar los alcoholes proporcionados por la reacción de escisión de ésteres de otros productos resultantes de la reacción de escisión de ésteres antes de la etapa de oxidación de los alcoholes. Sin embargo, normalmente los alcoholes que se proporcionan por la reacción de escisión de ésteres se oxidan en presencia de las sales de ácido carboxílico o los ácidos carboxílicos obtenidos de la reacción de escisión de ésteres o la reacción de escisión de ésteres y la etapa de acidificación. Así, el procedimiento según la invención se usa típicamente para proporcionar un producto que contiene los ácidos carboxílicos que se obtienen de la reacción de escisión de ésteres y la acidificación junto con los ácidos carboxílicos que resultan de la oxidación de los alcoholes.

40 La oxidación de los alcoholes se puede lograr por métodos conocidos, tales como una oxidación usando un metal de transición o un compuesto de metal de transición como reactivo oxidante. Por ejemplo, la reacción de oxidación se puede llevar a cabo utilizando un compuesto de Cr(VI), preferiblemente utilizando ácido cromosulfúrico. Siguiendo este último enfoque, la cantidad requerida de Cr(VI) para la oxidación de los ésteres aún se reduce significativamente en comparación con un procedimiento de oxidación en donde el éster reacciona directamente con ácido cromosulfúrico. Por ejemplo, en los datos experimentales de la solicitud US 2015/0284661 A1 se usaron 4960 ml de ácido cromosulfúrico (100 g de CrO_3/l) para oxidar 500 g de cera de arroz saponificada (~1 g de $(\text{CrO}_3)/1$ g de (cera de arroz)), mientras que en el procedimiento según la presente invención, se lograba una oxidación suficiente con 0.20 g de $(\text{CrO}_3)/1$ g de (cera de arroz). Esto da como resultado una reducción de aproximadamente 80% en la cantidad de compuestos de cromo utilizados. En teoría, se necesitan 1.334 mol de compuesto de Cr(VI) para oxidar un mol de alcohol (que resulta del éster hidrolizado). Para lograr una oxidación rápida y fiable, se encontró que era preferible utilizar cantidades ligeramente superiores de 1.4 mol de Cr(VI) o más por mol de alcohol. Debido a razones económicas y medioambientales, se recomienda para este método el uso de 3.0 mol de Cr(VI) o menos, más preferiblemente 2.0 mol de Cr(VI) o menos.

55 Preferiblemente, los alcoholes proporcionados por la reacción de escisión de ésteres se someten a una reacción de oxidación que no utiliza reactivos que contienen cromo.

Se prefiere particularmente en el procedimiento según la presente invención que la etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 que se proporcionan mediante la reacción de

escisión de ésteres para obtener uno o más ácidos carboxílicos, comprenda la oxidación de los alcoholes usando un catión oxoamonio y un cooxidante como agentes oxidantes a una temperatura de reacción de 50°C o superior para obtener los ácidos carboxílicos. Esta variante preferida de la etapa de oxidación de uno o más alcoholes también se denomina "etapa de oxidación preferida" en el presente documento.

5 Dicha reacción de oxidación permite lograr la oxidación de los alcoholes en condiciones ambientalmente aceptables y suaves con altos rendimientos y sin reacciones secundarias indeseables, tales como la formación de ésteres o la escisión de enlaces carbono-carbono en los alcoholes sometidos a la reacción de oxidación. Se puede aplicar de manera particularmente favorable si los alcoholes con un número de carbonos de 14 o más para oxidar son alcoholes primarios.

10 En línea con lo anterior, se entenderá que una realización adicional preferida de la presente invención es un procedimiento para la oxidación de un éster que está contenido en una cera mediante una reacción de escisión de éster, seguida de la oxidación del componente alcohol del éster, para proporcionar un producto de oxidación de la cera, comprendiendo dicho procedimiento:

15 una etapa de someter una cera como material de partida que comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico que tiene un número de carbonos de 14 o más con un alcohol que tiene un número de carbonos de 14 o más, a una reacción de escisión de ésteres en donde al menos una parte del uno o más ésteres se hidroliza para obtener una mezcla de una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más y uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 o más, en donde la reacción de escisión de ésteres se lleva a cabo a presión atmosférica y en un intervalo de temperatura de 90 a 140°C, exponiendo los ésteres contenidos en la cera a una base acuosa con una concentración de la base en agua de 20% en peso o más, más preferiblemente 25% en peso o más,

20 y en donde la base acuosa se usa en una cantidad tal que están disponibles 1.0 equivalente molar de la base o más, preferiblemente 1.1 equivalentes molares de la base o más, por mol de éster para hidrolizar en la reacción de escisión de ésteres;

25 una etapa de acidificación de una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más para obtener uno o más ácidos carboxílicos; y

una etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 que son proporcionados por la reacción de escisión de ésteres para obtener uno o más ácidos carboxílicos, que comprende la oxidación de los alcoholes usando un catión oxoamonio y un cooxidante como agentes oxidantes a una temperatura de reacción de 50°C o superior para obtener los ácidos carboxílicos;

30 en donde la etapa de acidificación de las sales de ácido carboxílico y la etapa de oxidación de los alcoholes se pueden llevar a cabo simultáneamente o sucesivamente.

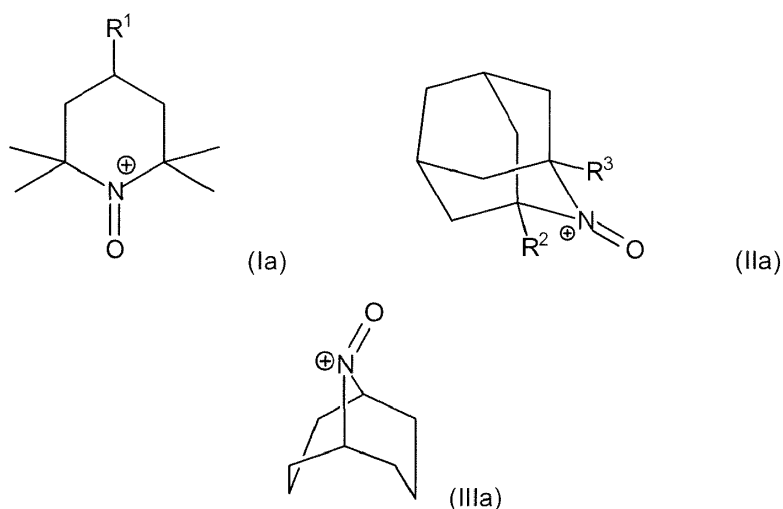
Como entenderá el lector experto, esta etapa de oxidación preferida se puede lograr usando un solo tipo de catión de oxoamonio, o dos o más tipos de cationes de oxoamonio que difieren en su estructura. De forma similar, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo usando un solo tipo de cooxidante, o dos o más tipos de cooxidantes que difieren en su estructura.

35 El uso de cationes de oxoamonio como catalizadores de oxidación es conocido en la técnica (p. ej. R. Ciriminna et al., *Organic Process Research & Development*, 2010, 14, 245-251 o M. Shibuya et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 8412-8413), y el catión oxoamonio puede generarse en el sitio para este propósito usando un radical aminoxilo correspondiente o hidroxilamina como compuesto precursor.

40 Los cationes de oxoamonio adecuados que también se pueden emplear en la etapa de oxidación preferida según la invención típicamente tienen una estructura que se puede representar esquemáticamente como $R_2N^+=O$, en donde los dos grupos R son independientemente un grupo orgánico unido por un átomo de carbono secundario o terciario (es decir, un átomo de carbono unido a dos o tres átomos de carbono más) al nitrógeno, y en donde los dos grupos R pueden combinarse para formar un anillo heterocíclico junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos. El anión que actúa como contraión para el ion oxoamonio catiónico no está particularmente limitado. Los ejemplos son iones haluro, tales como cloruro o bromuro, e iones hidroxilo, y los preferidos son cloruro o bromuro.

45 Se prefiere como catión oxoamonio para usar en la etapa de oxidación preferida según la invención, un catión oxoamonio seleccionado de un catión 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-oxoamonio y de derivados del mismo que llevan un sustituyente en la posición 4 del anillo de piperidina, de un catión 9-azabicyclo[3.3.1]nonano-oxoamonio, y de un catión 2-azaadamantano-oxoamonio, un catión 1-metil-2-azaadamantano-oxoamonio y un catión 1,3-dimetil-2-azaadamantano-oxoamonio.

50 Por lo tanto, otro catión oxoamonio preferido para usar en la etapa de oxidación preferida según la invención es un catión oxoamonio que tiene una estructura como se muestra en las siguientes fórmulas (Ia) a (IIIa):



En la fórmula (Ia), R¹ se selecciona de hidrógeno, -OH, =O, -OR⁴, -NH₂ y -NHC(O)R⁵. R⁴ designa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo o un grupo -C(O)R⁶, seleccionándose R⁶ de un grupo alquilo C1-C6 y un grupo fenilo. El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo C1-C6, el grupo arilo es preferiblemente un grupo fenilo y el grupo aralquilo es preferiblemente un grupo bencilo. Más preferiblemente, R⁴ designa un grupo alquilo C1-C6, y lo más preferiblemente un grupo metilo. R⁵ designa un grupo alquilo C1-C6, y preferiblemente un grupo metilo. Se entenderá que si R¹ es =O, el átomo de carbono al que R¹ está unido no lleva ningún átomo de hidrógeno.

En la fórmula (IIa), R² y R³ se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo.

El catión oxoamonio se puede añadir a la mezcla de reacción en forma de sal de oxoamonio, o se puede generar en el sitio, es decir, en la mezcla de reacción para la reacción de oxidación, a partir de un compuesto precursor adecuado, por ejemplo, a partir de un radical aminoxilo o de una hidroxilamina. Preferiblemente, el compuesto precursor es un radical aminoxilo. Por lo tanto, según una variante preferida adicional de la etapa de oxidación preferida, la etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 que se proporcionan mediante la reacción de escisión de ésteres para obtener uno o más ácidos carboxílicos, comprende

proporcionar una mezcla de reacción que comprende (i) el uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 y (ii) un compuesto precursor para un catión oxoamonio, y (iii) un cooxidante,

permitir que el compuesto precursor forme un catión oxoamonio y

oxidar los alcoholes usando el catión oxoamonio y el cooxidante como agentes oxidantes a una temperatura de reacción de 50°C o superior para obtener uno o más ácidos carboxílicos.

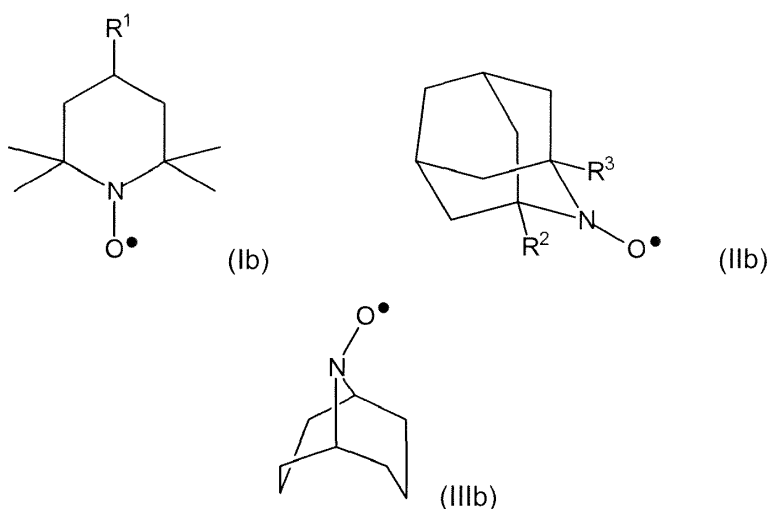
Como comprenderá el lector experto, se proporcionaría la mezcla de reacción mencionada anteriormente y se permitiría que se formara el catión oxoamonio antes de que tuviera lugar la reacción de oxidación a la que se someten los alcoholes en la etapa de oxidación preferida.

Con el fin de proporcionar un catión oxoamonio como se comentó anteriormente, un radical aminoxilo que se puede usar como compuesto precursor en la etapa de oxidación preferida es típicamente un radical aminoxilo que tiene la estructura R₂N-O•, en donde el punto en el átomo de oxígeno indica un electrón desapareado, y en donde los dos grupos R son independientemente un grupo orgánico unido por un átomo de carbono secundario o terciario al nitrógeno, y en donde los dos grupos R pueden formar un anillo heterocíclico junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

Más preferiblemente, el radical aminoxilo que se puede usar en la etapa de oxidación preferida se selecciona de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) y de derivados del mismo que llevan un sustituyente en la posición 4 del anillo de piperidina, de 9-azabicyclo[3.3.1]nonano N-oxilo (ABNO), y de 2-azaadamantano N-oxilo (AZADO), 1-metil-2-azaadamantano N-oxilo (1-Me-AZADO) y 1,3-dimetil-2-azaadamantano N-oxilo (1,3-dimetil-AZADO).

Como derivados de TEMPO sustituidos en 4 adecuados, se pueden mencionar específicamente los siguientes compuestos de ejemplo para su uso en el contexto de la presente invención: 4-OH-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO (4-MeO-TEMPO) 4-NH₂-TEMPO, 4-acetamido-TEMPO (4-AA-TEMPO), 4-carboxi-TEMPO y benzoato de 4-hidroxi-TEMPO.

Por lo tanto, otro radical aminoxilo preferido que se puede usar en la etapa de oxidación preferida es un radical aminoxilo que tiene una estructura como se muestra en las siguientes fórmulas (Ib) a (IIIb):



En la fórmula (Ib), R¹ se selecciona de hidrógeno, -OH, =O, -OR⁴, -NH₂ y -NHC(O)R⁵. R⁴ designa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo o un grupo -C(O)R⁶, seleccionándose R⁶ de un grupo alquilo C1-C6 y un grupo fenilo. El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo C1-C6, el grupo arilo es preferiblemente un grupo fenilo y el grupo aralquilo es preferiblemente un grupo bencilo. Más preferiblemente, R⁴ designa un grupo alquilo C1-C6, y lo más preferiblemente un grupo metilo. R⁵ designa un grupo alquilo C1-C6, y preferiblemente un grupo metilo. Se entenderá que si R¹ es =O, el átomo de carbono al que R¹ está unido no lleva ningún átomo de hidrógeno.

En la fórmula (IIb), R² y R³ se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo.

El radical aminoxilo como se comentó anteriormente también se puede usar en la etapa de oxidación preferida en forma inmovilizada en un soporte, p. ej., soportado por un soporte sin enlaces químicos entre el soporte y el radical aminoxilo, o unido covalentemente a un soporte. Los soportes preferidos son un gel de sílice o un polímero. En este sentido, TEMPO y sus derivados 4-sustituídos, tales como 4-OH-TEMPO y 4-NH₂-TEMPO son particularmente útiles. El sustituyente en la posición 4 puede actuar como un grupo funcional para la formación de un enlace con el soporte (p. ej., un enlace éter, un enlace éster, un enlace amino o un enlace amida).

Particularmente preferidos como radicales aminoxilo que pueden usarse en la etapa de oxidación preferida son 4-OH-TEMPO, 4-NH₂-TEMPO, 4-MeO-TEMPO, 4-AA-TEMPO, TEMPO, Me-AZADO, ABNO o cualquiera de estos radicales aminoxilo soportados o unidos a un soporte. El más preferido en términos de un equilibrio entre costes y eficacia es 4-OH-TEMPO como radical aminoxilo.

Un radical aminoxilo puede usarse convenientemente como compuesto precursor de un catión oxoamonio, ya que los compuestos de radicales aminoxilo están disponibles comercialmente y pueden formar un catión oxoamonio espontáneamente por desproporción del radical. Sin embargo, la formación del catión también puede acelerarse añadiendo un componente para acelerar la reacción, como se explica a continuación.

En lo que se refiere a los ejemplos de hidroxilaminas que son adecuadas como compuestos precursores en la etapa de oxidación preferida, se aplica igualmente la información anterior en relación con las estructuras generales y preferidas de los radicales aminoxilo adecuados, excepto por el hecho de que la hidroxilamina lleva un sustituyente -OH u -OR unido al átomo de nitrógeno en lugar de un radical -O•. En estas hidroxilaminas, R es un grupo hidrocarbonado tal como un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo. El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo C1-C6, el grupo arilo es preferiblemente un grupo fenilo y el grupo aralquilo es preferiblemente un grupo bencilo. Sin embargo, si se usa una hidroxilamina como compuesto precursor de un catión oxoamonio, la hidroxilamina es preferiblemente un compuesto que lleva un sustituyente -OH en lugar de un radical -O• unido al átomo de nitrógeno de los radicales aminoxilo y los radicales aminoxal preferidos comentados anteriormente.

Sin desear quedar ligado a la teoría, se supone que el catión oxoamonio puede actuar como una especie catalíticamente activa en la reacción de oxidación. En esta reacción, el catión oxoamonio se reduce a hidroxilamina mientras que el alcohol se oxida. En presencia de un cooxidante que pueda oxidar la hidroxilamina, se puede recuperar el catión oxoamonio.

En la etapa de oxidación preferida que puede llevarse a cabo en el procedimiento de la presente invención, el catión oxoamonio o un precursor del mismo, tal como un radical aminoxilo o una hidroxilamina, se combina típicamente con los alcoholes con el fin de llevar a cabo la reacción de oxidación en una cantidad de 0.01% en moles o más, preferiblemente 0.1% en moles o más, más preferiblemente 0.2% en moles o más, y aún más preferiblemente 0.5% en moles o más, basado en el número total de moles de grupo alcohol para oxidar. Cuando aumenta la cantidad de catión oxoamonio o precursor del mismo, puede aumentar el rendimiento de ácido carboxílico y/o la velocidad de la reacción. Sin embargo, cuando se excede una cierta cantidad, no se observan mejoras adicionales en términos de

- mayor rendimiento o velocidad de reacción. Además, los costes del procedimiento son mayores con una mayor cantidad de radical aminoxilo. Por lo tanto, el catión oxoamonio o un precursor del mismo se combina típicamente con los alcoholes en la variante de procedimiento preferida según la invención en cantidades de no más de 20% en moles, preferiblemente no más de 10% en moles, aún más preferiblemente no más de 5% en moles, e incluso más preferiblemente no más de 3% en moles, basado en el número total de moles de grupo alcohol para oxidar.
- 5 Un componente adicional que se usa en la etapa de oxidación preferida es el cooxidante. Un cooxidante eficaz para usar en el procedimiento de la presente invención se selecciona preferiblemente de un clorito (es decir, una sal con el anión ClO_2^-) y un bromito (es decir, una sal con el anión BrO_2^-). Más preferiblemente, se usa un clorito.
- 10 Los cationes adecuados para el clorito y el bromito incluyen, p. ej., un catión amonio y cationes alcalinos tales como Na^+ y K^+ . En términos de costes y disponibilidad, el clorito de sodio es un cooxidante preferido.
- 15 En la etapa de oxidación preferida, la cantidad de cooxidante que se combina con los alcoholes con el fin de someterlos a la reacción de oxidación puede elegirse adecuadamente dependiendo de la velocidad deseada de la reacción de oxidación. Por ejemplo, si solo se va a oxidar una parte de los alcoholes, se puede usar una cantidad de cooxidante de menos de 1 equivalente molar (eq) de cooxidante por mol de grupos de alcohol, p. ej. 0.75 eq. Para una oxidación completa, el cooxidante debe usarse en una cantidad de 1.0 equivalente molar o más, preferiblemente en un ligero exceso en comparación con los grupos alcohol para oxidar. Por lo tanto, el cooxidante se usa preferiblemente en una cantidad de 0.75 equivalentes molares o más, más preferiblemente 1.0 equivalente molar o más, incluso más preferiblemente 1.05 equivalentes molares o más, por mol de grupo alcohol. La cantidad máxima no está particularmente limitada, pero cantidades superiores a 1.5 equivalentes molares en general no dan lugar a ventajas y aumentan los costes de la reacción. Por lo tanto, el cooxidante se usa preferiblemente en una cantidad de 1.5 equivalentes molares o menos, más preferiblemente 1.3 equivalentes molares o menos, por mol de grupo alcohol.
- 20 Especialmente en los casos en los que un compuesto precursor de un catión oxoamonio, tal como un radical aminoxilo, se combina con los alcoholes para oxidar, el inicio de la reacción de oxidación puede acelerarse añadiendo adicionalmente un componente seleccionado de un hipoclorito (es decir, una sal con el anión OCl^-), un hipobromito (es decir, una sal con el anión OBr^-), cloro gaseoso o cualquier sustancia química que produzca en el sitio una de estas sustancias, p. ej., ácido tricloroisocianúrico o un aldehído en combinación con NaClO_2 . Entre éstos, se prefieren el hipoclorito y el hipobromito; y se prefiere particularmente el hipoclorito. Los cationes adecuados para el hipoclorito y el hipobromito incluyen, p. ej., un catión de amonio y cationes alcalinos tales como Na^+ y K^+ . En términos de costes y disponibilidad, el hipoclorito de sodio es un componente opcional preferido para la aceleración de la reacción.
- 25 Si se usa un componente de este tipo para la aceleración de la reacción, normalmente se usa en cantidades de 0.2-5.0% en moles por mol de grupo alcohol para oxidar. Además, se prefiere que la cantidad del componente para la aceleración de la reacción se utilice en una relación molar en el intervalo de 1-2 con respecto a la cantidad del compuesto precursor del catión oxoamonio.
- 30 Durante la etapa de oxidación preferida según la presente invención, no es necesario el uso de un disolvente orgánico. Así, tanto la etapa de someter un material de partida que comprende uno o más ésteres a una reacción de escisión de ésteres como la etapa de oxidar al menos una parte de los alcoholes resultantes, se llevan a cabo preferiblemente en ausencia de un disolvente orgánico como se ha comentado anteriormente.
- 35 Por otro lado, la etapa de oxidación preferida que comprende el uso de un catión oxoamonio y un cooxidante como agentes oxidantes se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un medio acuoso. Como entenderá el lector experto, un medio acuoso es un medio formado por agua como disolvente, en donde se pueden disolver o dispersar uno o más componentes. En el caso preferido de que esté presente un medio acuoso durante la reacción de oxidación en el procedimiento según la invención, una parte importante del catión oxoamonio y del cooxidante que actúan como agentes oxidantes puede estar contenida en el medio acuoso. Con el fin de proporcionar la mezcla de reacción para la etapa de oxidación preferida, el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo, el cooxidante y el componente opcional para la aceleración de la reacción pueden, por ejemplo, disolverse en uno o más medios acuosos antes de la reacción de oxidación y se añaden a los alcoholes o a una mezcla de los alcoholes y un medio acuoso antes de la reacción de oxidación.
- 40 Además, en el caso preferido en el que está presente un medio acuoso durante la etapa de oxidación preferida, el medio acuoso se ajusta preferiblemente a un pH de 8 o menos, más preferiblemente a un pH de 6 o menos. Normalmente, está presente un ácido o un tampón en el medio acuoso con el fin de ajustar el pH del mismo. Ejemplos de ácidos adecuados incluyen HCl , H_3PO_4 , ácido cítrico y ácido acético. Los tampones adecuados de ejemplo incluyen un tampón de ácido acético/acetato.
- 45 En el caso preferido donde un medio acuoso está presente durante la etapa de oxidación preferida, el medio acuoso puede formar una fase separada en la mezcla de reacción de la etapa de oxidación en vista del hecho de que los alcoholes con un número de carbono de 14 o más típicamente muestran características hidrófobas. Dependiendo de la relación en volumen relativa del medio acuoso y de la fase orgánica, el medio acuoso puede formar una fase continua durante la etapa de oxidación en donde se dispersa la fase orgánica, o la fase orgánica puede formar una fase continua en donde se dispersa la fase acuosa. Como se comprenderá, la fase orgánica en la etapa de oxidación
- 55

preferida comprende los alcoholes para oxidar y/o los ácidos carboxílicos que resultan de la oxidación de los alcoholes, y normalmente comprende además las sales de ácidos carboxílicos o los ácidos carboxílicos obtenidos de la reacción de escisión de ésteres o la reacción de escisión de ésteres y la etapa de acidificación.

5 La relación en volumen de la fase orgánica que comprende los alcoholes para oxidar al medio acuoso no está particularmente limitada. Las relaciones de volumen típicas varían de 10:1, preferiblemente 5:1, más preferiblemente 3:2, a 1:10, preferiblemente 1:5 (indicado como volumen de fase orgánica:volumen de medio acuoso a la temperatura de reacción de la etapa de oxidación preferida y al comienzo de la reacción de oxidación).

10 La temperatura de reacción para la reacción de oxidación en la etapa de oxidación preferida es de 90°C o superior. Normalmente, la temperatura se ajusta de manera que la fase orgánica que comprende los alcoholes para oxidar se ablanda o se funde, preferiblemente se funde, de modo que los reaccionantes que forman la mezcla de reacción se puedan mezclar convenientemente. Por lo tanto, la reacción de oxidación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en la que la fase orgánica que comprende los alcoholes para oxidar está en forma líquida (es decir, en forma líquida fundida). Esta temperatura puede ser una temperatura superior a los puntos de fusión de los componentes individuales en la fase orgánica. Sin embargo, dado que una mezcla de compuestos orgánicos puede tener un punto de fusión inferior al punto de fusión individual de los componentes de la mezcla, es posible que ya exista un líquido fundido a una temperatura que es inferior al punto de fusión individual más bajo de los componentes de la fase orgánica.

15 Generalmente, no se necesitan temperaturas de más de 150°C y se prefieren temperaturas por debajo de 100°C, p. ej. por razones económicas.

20 Como entenderá el lector experto, la temperatura de reacción no debe exceder el punto de ebullición de ninguno de los componentes usados en la reacción a la presión a la que se lleva a cabo la reacción. La reacción se puede llevar a cabo convenientemente a presión atmosférica. En el caso preferido en el que esté presente un medio acuoso durante la reacción de oxidación en el procedimiento según la invención, la temperatura de reacción debería ser inferior a 100°C si la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica.

25 Con el fin de llevar a cabo la reacción de oxidación usando la etapa de oxidación preferida, se combinan un material intermedio que comprende el uno o más alcoholes para oxidar, el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo, el cooxidante y cualquier componente opcional que pueda usarse en la reacción. Como se indicó anteriormente, los alcoholes que se obtienen mediante la reacción de escisión de ésteres normalmente se oxidan en presencia de las sales de ácido carboxílico o los ácidos carboxílicos obtenidos de la reacción de escisión de ésteres o la reacción de escisión de ésteres y la etapa de acidificación, de modo que las sales de ácido carboxílico o los ácidos carboxílicos también están típicamente contenidos en el material intermedio.

30 Típicamente, el material intermedio que comprende el uno o más alcoholes y el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo se combinan mezclando el material intermedio con el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo. Esta etapa se puede llevar a cabo convenientemente mezclando el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo como una solución en un medio acuoso con el material intermedio. El mezclado se lleva a cabo típicamente a una temperatura elevada, es decir, una temperatura como la que se comenta como la temperatura de reacción para la temperatura de oxidación anterior. A una temperatura en la que el material intermedio para la reacción de oxidación está en forma líquida (es decir, una forma líquida fundida), los componentes de la reacción pueden mezclarse convenientemente mediante agitación. Como se entenderá, el material intermedio y el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo, preferiblemente como una solución en un medio acuoso, pueden, p. ej. combinarse a una temperatura más baja, seguido de un aumento de temperatura y mezclado. Alternativamente, el material intermedio y el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo, preferiblemente como una solución en un medio acuoso, se pueden combinar con agitación a una temperatura mayor.

45 El cooxidante se puede combinar con el material intermedio que comprende uno o más alcoholes antes, durante o después de que el material intermedio se haya combinado con el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo. También esta etapa puede llevarse a cabo convenientemente añadiendo y mezclando el cooxidante como una solución en un medio acuoso con el material intermedio que comprende uno o más alcoholes, o con el material intermedio y el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo. Preferiblemente, el cooxidante se añade y se mezcla como una solución en un medio acuoso con una mezcla que comprende el material intermedio y el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo, normalmente a lo largo de un cierto periodo de tiempo, p. ej. a lo largo de 10 min a 5 horas, preferiblemente de 30 min a 3 horas. Además, la mezcla del cooxidante con el material intermedio o con el material intermedio y el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo se lleva a cabo normalmente a una temperatura mayor, es decir, una temperatura que se comenta anteriormente como la temperatura de reacción para la temperatura de oxidación. El cooxidante y el catión oxoamonio o un compuesto precursor del mismo también se pueden añadir simultáneamente de una vez o a lo largo de un cierto periodo de tiempo, p. ej. a lo largo de 10 min a 5 horas, preferiblemente de 30 min a 3 horas.

55 Se pueden añadir otros componentes para la reacción, tales como el componente opcional para la aceleración de la reacción, o componentes adicionales de un medio acuoso según sea necesario o conveniente. Por ejemplo, estos componentes pueden estar contenidos como un componente en un medio acuoso en el que se disuelve el radical

aminoxilo, y/o en un medio acuoso en el que se disuelve el cooxidante.

Una vez que las cantidades deseadas del catión oxoamonio o su compuesto precursor, del cooxidante y de cualquier otro componente opcional se han combinado con el material intermedio, la reacción de oxidación generalmente se deja avanzar durante un cierto periodo de tiempo a la temperatura de reacción de la reacción de oxidación comentada anteriormente. El tiempo de reacción para la reacción de oxidación la puede seleccionar apropiadamente el experto en la técnica. Típicamente, varía de 1 a 10 horas, preferiblemente de 1 a 5 horas.

Como resultado de la etapa de oxidación, al menos una parte de los alcoholes proporcionados por la reacción de escisión de ésteres se oxida a los ácidos carboxílicos correspondientes. Como comprenderá el lector experto, un ácido carboxílico correspondiente a un alcohol es aquel en el que el número de carbonos del ácido carboxílico es el mismo que el del alcohol que ha sufrido la reacción de oxidación. Típicamente, 70% en moles o más, preferiblemente 80% en moles o más, e incluso más preferiblemente 90% en moles o más de los grupos alcohol en los alcoholes proporcionados por la reacción de escisión de ésteres (basado en el número total de grupos de alcohol como 100% en moles) se convertirá en un grupo ácido carboxílico o una de sus sales como resultado de la etapa de oxidación del procedimiento según la invención.

En línea con lo anterior, se entenderá que otra realización preferida adicional de la presente invención es un procedimiento para la oxidación de un éster que está contenido en una cera (también denominado éster de cera) mediante una reacción de escisión de éster, seguida de la oxidación del componente alcohol del éster, para proporcionar un producto de oxidación de la cera, comprendiendo dicho procedimiento

una etapa de someter una cera como material de partida que comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico que tiene un número de carbonos de 14 o más con un alcohol que tiene un número de carbonos de 14 o más, a una reacción de escisión de ésteres en donde al menos una parte del uno o más ésteres se hidroliza para obtener una mezcla de una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más y uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 o más,

en donde la reacción de escisión de ésteres se lleva a cabo a presión atmosférica y en un intervalo de temperatura de 90 a 140°C exponiendo los ésteres comprendidos en la cera a una base acuosa con una concentración de la base en agua de 20% en peso o más, más preferiblemente 25% en peso o más,

y en donde la base acuosa se usa en una cantidad tal que están disponibles 1.0 equivalente molar de la base o más, preferiblemente 1.1 equivalentes molares de la base o más, por mol de éster para hidrolizar en la reacción de escisión de ésteres;

una etapa de acidificación de la una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más para obtener uno o más ácidos carboxílicos;

una etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 para obtener uno o más ácidos carboxílicos, que comprende

proporcionar una mezcla de reacción que comprende (i) el uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 y (ii) un radical aminoxilo como compuesto precursor para un catión oxoamonio, y (iii) un cooxidante,

permitir que el compuesto precursor forme un catión oxoamonio y oxidar los alcoholes utilizando el catión oxoamonio y el cooxidante como agentes oxidantes a una temperatura de reacción de 50°C o superior para obtener los ácidos carboxílicos,

en donde el radical aminoxilo es un radical aminoxilo que tiene la estructura $R_2N-O\cdot$, en donde el punto en el átomo de oxígeno indica un electrón desapareado, y en donde los dos grupos R son independientemente un grupo orgánico unido por un átomo de carbono secundario o terciario al nitrógeno, y en donde los dos grupos R forman un anillo heterocíclico junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, y se selecciona más preferiblemente de 4-OH-TEMPO, 4-NH₂-TEMPO, 4-MeO-TEMPO, 4-AA-TEMPO, TEMPO, Me-AZADO, ABNO, y de cualquiera de estos radicales aminoxilo soportados o unidos a un soporte,

el co-oxidante es un clorito,

y opcionalmente se añade adicionalmente un hipoclorito en la etapa de oxidación de los alcoholes; y en donde la etapa de acidificación de las sales de ácido carboxílico y la etapa de oxidación de los alcoholes se pueden llevar a cabo simultáneamente o sucesivamente.

Ejemplos

En el caso de $C_{16}-O_2C_{18}$, todas las selectividades S, conversiones X y rendimientos Y se dan con respecto a las contribuciones molares.

La conversión de ésteres (s) ($X [\% (I_{\text{Monómeros}}/I_{\text{Total}})]$) y la relación de ésteres [% (I)] después de la oxidación se calculan con las integrales obtenidas por análisis de GC.

Reacción de escisión de ésteres

Procedimiento 1: Se añadieron al recipiente de reacción 0.2 g de C₁₆-O₂C₁₈ y la cantidad de NaOH necesaria para lograr una solución de la concentración especificada disueltos con 2 ml de H₂O (véase la Tabla 1), se calentó a 110°C y se agitó durante 4 horas. El diagrama 1 (Fig. 1) muestra un resumen de los resultados.

5 Tabla 1: Experimentos según el Procedimiento 1

	Concentración de NaOH [% en peso]	X [%]
1	2.6	0.0
2	5.0	0.0
3	9.6	1.0
4	20.9	3.5
5	34.0	100
6	50.0	100

Procedimiento 2: Se añadieron al recipiente de reacción 1.0 g de RBW (cera de salvado de arroz) y la cantidad especificada de KOH al 42% en peso como solución acuosa, se calentó a 110°C y se agitó durante 3 horas. El diagrama 2 (Fig. 2) muestra un resumen de los resultados.

10 Tabla 2: Experimentos según el Procedimiento 2.

Nº	Eq de base [mol/mol]	Cantidad de base* [mg]	Cantidad de H ₂ O al principio [mg]	X [% (I _{Monómeros} /I _{Total})]
7	1.09	95.6	95.6	92.5
8	1.13	100.0	100.0	95.5
9	1.21	104.9	104.9	98.5
10	1.26	110.4	110.4	99.0

* KOH tenía una pureza de 85%

Experimento 11:

Se calentaron 50.0 g de RBW a 110°C. Se disolvieron 3.555 g de NaOH en 10 ml de H₂O (dando como resultado una solución al 26% en peso) y se añadió lentamente a la cera fundida agitada. Se estaba formando espuma, lo que indicaba la hidrólisis exotérmica de la cera. La mezcla se volvió muy viscosa después de 10 minutos y se supone que en este punto la mayor parte de la cera había reaccionado. Se añadió agua para reducir la viscosidad y asegurar una agitación eficiente. 40 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron 70 ml de agua y se midió que la temperatura de la reacción fuera de 96°C. 60 minutos después del inicio de la reacción se añadieron 150 ml y se extrajo una muestra de la mezcla homogénea de color marrón claro. Los análisis de GC de la muestra mostraron una división completa de la cera.

Experimento 12:

Se licuaron 500 g de RBW a 100°C. Se añadieron 56.0 g de KOH (85%) a 32.7 ml de H₂O con agitación. El baño de aceite se calentó a 110°C y la mezcla se agitó durante 22 horas. La cera estaba completamente dividida en este punto y se trató con ácido acuoso para obtener una cera dividida con un contenido de éster muy bajo. El cromatograma 1 (Fig. 3) representa un cromatograma de RBW bruta, el cromatograma 2 (Fig. 4) representa el cromatograma de la RBW dividida resultante.

Experimento 13:

Se añadieron 1.02 g de C₁₆-O₂C₁₈ a una solución de 600 µl de una solución de KOH al 29% en peso en agua (1.57 eq) a temperatura ambiente. La mezcla se calentó a 100°C y se agitó durante la noche durante 17 horas, se sometió a tratamiento y se analizó por GC. El éster estaba hidrolizado en más de 99.5%.

Oxidación de alcoholes

Procedimiento 3: Se añadieron 1.0 g de RBW dividida (obtenida por el experimento anterior), las cantidades especificadas de H₂SO₄ y de Cr(VI) como Na₂Cr₂O₇ al recipiente de reacción, se calentaron a 90°C y se agitaron durante 18 h.

35 Tabla 3: Experimentos según el Procedimiento 3.

Nº	Sustrato	H ₂ SO ₄ (50% en peso) [g]	Cr(VI) [eq]	Relación de éster [%(I)]	X _{C30} [%]
14	RBW (dividida)	1.02	1.5	8.5	87.0
15	RBW (dividida)	3.40	5.0	13.0	87.0

Combinación de escisión de ésteres y oxidación de alcoholes

Experimento 16:

Se calentaron 500.0 g de RBW en un matraz de tres bocas de 4 l equipado con un agitador de hélice y un refrigerante de reflujo, suspendido en un baño de aceite que se ajustó a 115°C. Cuando la cera alcanzó una temperatura de aprox. 110°C, se añadieron en caliente (aprox. 110°C) 40.02 g de NaOH disueltos en 20 ml de agua caliente. En el minuto 15 (después de la adición de NaOH) el baño de aceite se ajustó a 120°C. La mezcla se dejó reaccionar durante la noche (la GC mostró división completa), antes de añadir 500 ml de H₂O y 20 g de HOAc (0.33 mol, 0.5 eq) en 1000 ml de H₂O y la temperatura del baño de aceite se ajustó a 95°C. Se añadieron lentamente 500 g de H₂SO₄ diluido (8% en peso) en el espacio de 4 horas. Se añadieron 5 g adicionales de H₂SO₄ con 800 ml de H₂O antes de que se separaran las fases acuosa y orgánica. La cera se sometió a tratamiento antes de añadir 2.52 g de CA y 3.02 g de OH-TEMPO con 920 ml de H₂O. Se añadieron 12.4 g de NaOCl (5% de Cl₂ libre) y la adición de 90 g de NaClO₂ en 300 ml de H₂O se inició con una bomba peristáltica en el espacio de 2.5 horas. La mezcla se dejó en agitación durante la noche antes de apagar el calentamiento y el enfriamiento. Enfriada a temperatura ambiente, la fase acuosa se decantó, la cera se calentó a 90°C y se lavó con agua. La GC mostró una conversión de C₃₀ de aprox. 90% y se determinó que el índice de acidez era de 114.

Experimento 17:

Se calentaron 20.02 g de RBW en un matraz equipado con un agitador de hélice en un baño de aceite que se ajustó a 110°C. Cuando se licuó la cera, se añadieron 2.027 g de NaOH disueltos en 5 ml de H₂O en el espacio del minuto 0-6. Se extrajo una muestra en el minuto 10, mostrando una primera división parcial. Se añadieron 15 ml de H₂O después del minuto 30 y se tomó una muestra en el minuto 90, mostrando la división completa de todos los ésteres. Se disolvieron 6.01 g de HOAc en 60 ml de H₂O y se añadieron lentamente, mientras que simultáneamente se dejaba enfriar el baño de aceite a 100°C (minuto 170-180). El valor de pH era de 4-5 cuando se añadieron 36.5 mg de TEMPO en 3 ml de HOAc, seguido de 0.2 ml de NaOCl (5% de Cl₂ libre). Se añadieron 4.502 g de NaClO₂ en 20 ml de H₂O desde el minuto 200-220. Se determinó que el valor de pH era 4-5. En el minuto 230 se tomó una muestra, la cual mostró aprox. 60% de oxidación de C₃₀. Se observó la evolución de un gas verdoso, supuestamente Cl_{2(g)} en el minuto 240. En el minuto 300 se tomó una muestra que mostró aprox. 92% de oxidación. La fase acuosa se descartó y la fase orgánica se lavó 3 veces con 40 ml de H₂O. El producto resultante se secó a presión reducida (10⁻¹ bar) a 95°C. El índice de acidez se determinó que era 130.

Experimento 18:

Se calentaron 1 000 g de RBW en un matraz de tres bocas de 4 l equipado con un agitador de hélice y un refrigerante de reflujo, suspendido en un baño de aceite que se ajustó a 120°C. El refrigerante de reflujo estaba abierto en la parte superior para evitar que se acumulara presión. Cuando la cera alcanzó 110°C, se añadieron lentamente 112.1 g de KOH (85%, 1.7 mol, 1.28 eq) disueltos en 70 ml de H₂O. 30 minutos después de la adición, más de ¾ de la cera ya se había dividido, mientras que 50 minutos después de la adición, la GC mostró la división completa de los ésteres. Se añadieron lentamente 500 ml de H₂O y la temperatura del baño de aceite se ajustó a 95°C. Después se añadieron 132.2 g de CA disueltos en 300 ml de H₂O a lo largo de 2 horas. El baño de aceite se ajustó a 90°C y se añadieron 6.00 g de OH-TEMPO en 120 ml de H₂O. Seguidamente se añadieron 40 ml de NaOCl (5% de Cl₂ libre) y se inició la adición de 180 g de NaClO₂ en 300 ml de H₂O a lo largo de 2.5 horas. 1.5 horas después de completar la adición, una muestra mostró >94% de conversión de C₃₀. A continuación, el producto se sometió a tratamiento y se lavó varias veces, antes de obtener 1.031 g de RBW oxidada, cuyo índice de acidez se determinó que era 132. El cromatograma 3 (Fig. 5) se obtuvo 30 minutos después de la adición de la lejía. El cromatograma 4 (Fig. 6) se obtuvo 50 minutos después de la adición de la lejía. El cromatograma 5 (Fig. 7) es un cromatograma del producto final después de la oxidación de la cera dividida.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la oxidación de un éster mediante una reacción de escisión del éster seguida por la oxidación del componente alcohol del éster, comprendiendo dicho procedimiento
- 5 una etapa de someter un material de partida que comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico que tiene un número de carbonos de 14 o más con un alcohol que tiene un número de carbonos de 14 o más a una reacción de escisión de ésteres en donde al menos una parte del uno o más ésteres se hidroliza para obtener una mezcla de una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más y uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 o más, y en donde la reacción de escisión de ésteres se lleva a cabo a presión atmosférica y en un intervalo de temperatura de 90 a 140°C usando una base acuosa con una concentración de la base en agua de
- 10 20% en peso o más;
- una etapa de acidificación de una o más sales de ácidos carboxílicos con un número de carbonos de 14 o más para obtener uno o más ácidos carboxílicos; y
- una etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 o más para obtener uno o más ácidos carboxílicos;
- 15 en donde la etapa de acidificación de las sales de ácido carboxílico y la etapa de oxidación de los alcoholes se pueden llevar a cabo simultáneamente o sucesivamente.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el material de partida comprende uno o más ésteres de un ácido carboxílico con un número de carbonos de 16 o más y 42 o menos, más preferiblemente 20 o más y 40 o menos y un alcohol con un número de carbonos de 16 o más y 42 o menos, más preferiblemente 20 o más y 40 o menos.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde el material de partida comprende uno o más ésteres de fórmula
- $$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3,$$
- en donde m+2 corresponde al número de carbonos del componente ácido carboxílico del éster y n+1 corresponde al número de carbonos del componente alcohol del éster.
- 25 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material de partida es una cera seleccionada de cera de salvado de arroz, cera de girasol, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de caña de azúcar y cera de abeja.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la reacción de escisión de ésteres se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 90 a 140°C.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la base se selecciona de NaOH y KOH.
- 30 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la concentración de la base en agua es de 25% en peso o más.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la cantidad de la base acuosa utilizada en la reacción de escisión de ésteres es tal que están disponibles 1.0 equivalente molar de la base o más por mol de éster para hidrolizar en la reacción de escisión de ésteres.
- 35 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la reacción de escisión de ésteres se lleva a cabo en ausencia de un disolvente orgánico.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbono de 14 para obtener uno o más ácidos carboxílicos comprende la oxidación de los alcoholes usando un catión oxoamonio y un cooxidante como agentes oxidantes a una temperatura
- 40 de reacción de 50°C o superior para obtener los ácidos carboxílicos.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde la etapa de oxidación de al menos una parte del uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 que son proporcionados por la reacción de escisión de ésteres para obtener uno o más ácidos carboxílicos comprende
- 45 proporcionar una mezcla de reacción que comprende (i) el uno o más alcoholes con un número de carbonos de 14 y (ii) un compuesto precursor para un catión oxoamonio, y (iii) un cooxidante, que permite que el compuesto precursor forme un catión oxoamonio, y
- oxidar los alcoholes utilizando el catión oxoamonio y el cooxidante como agentes oxidantes a una temperatura de reacción de 50°C o superior para obtener uno o más ácidos carboxílicos.
- 50 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde el compuesto precursor es un radical aminoxilo seleccionado de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) y de sus derivados que llevan un sustituyente en la posición 4 del

anillo de piperidina, de 9-azabicyclo[3.3.1]nonano N-óxido (ABNO), y de 2-azaadamantano N-óxido (AZADO), 1-metil-2-azaadamantano N-óxido (1-Me-AZADO) y 1,3-dimetil-2-azaadamantano N-óxido (1,3-dimetil-AZADO).

13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el cooxidante es un clorito o un bromito.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde la etapa de oxidación de los alcoholes se lleva a cabo en ausencia de un disolvente orgánico.
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde la etapa de oxidación de los alcoholes se lleva a cabo en presencia de un medio acuoso.

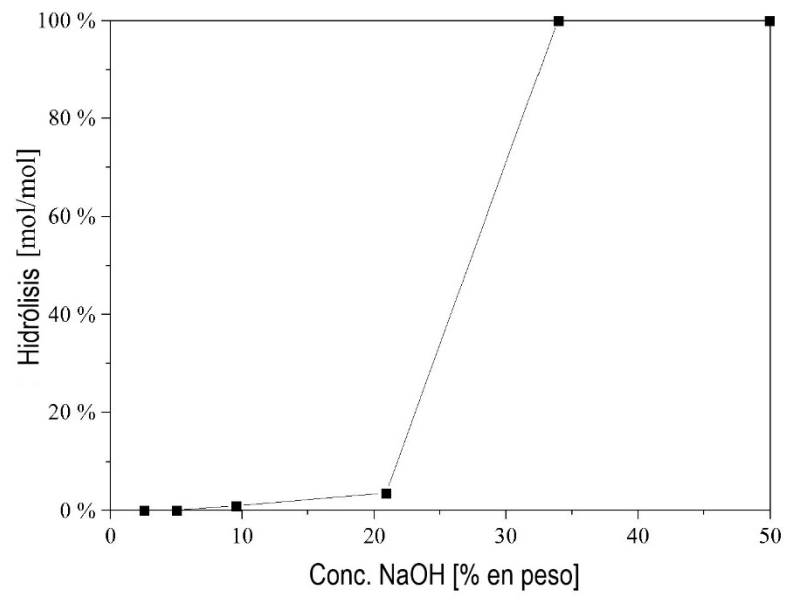


Fig. 1

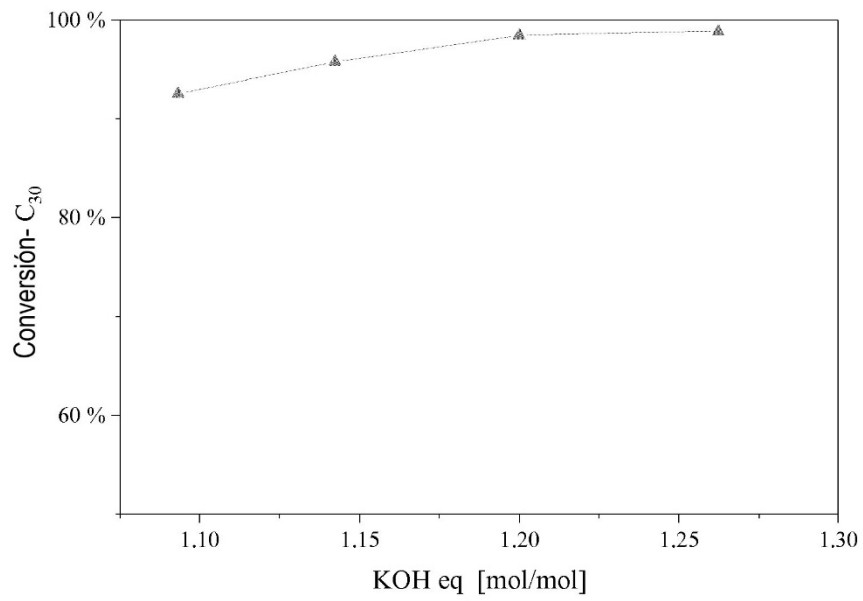


Fig. 2

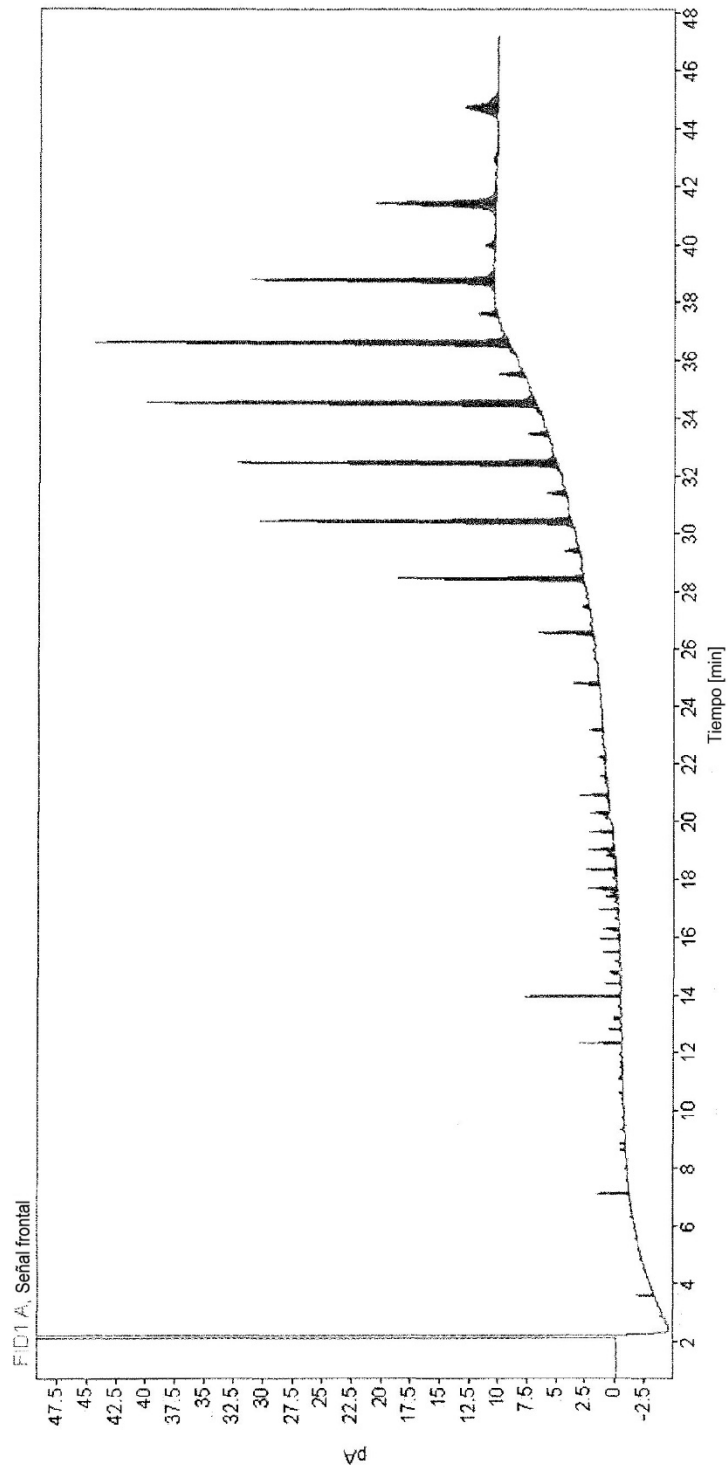


Fig. 3

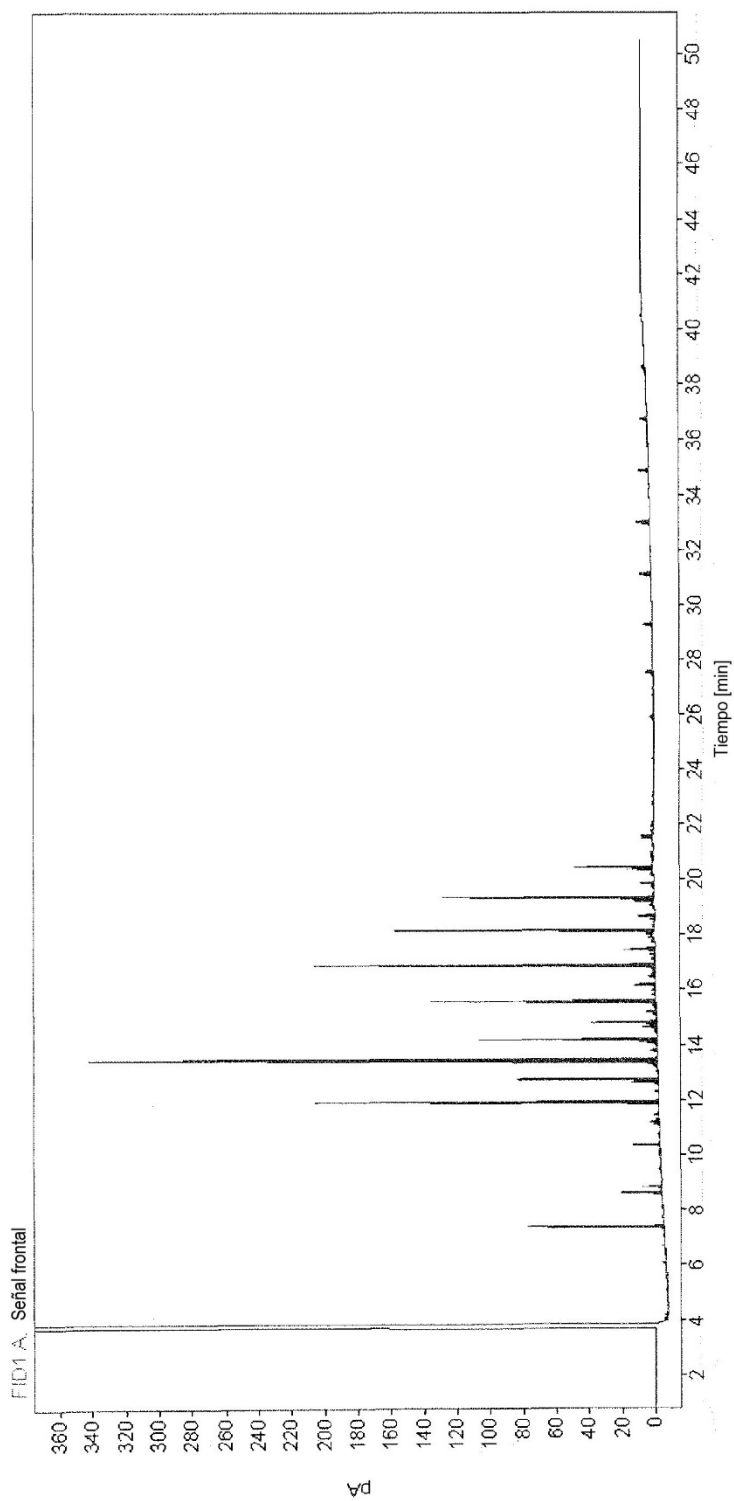


Fig. 4

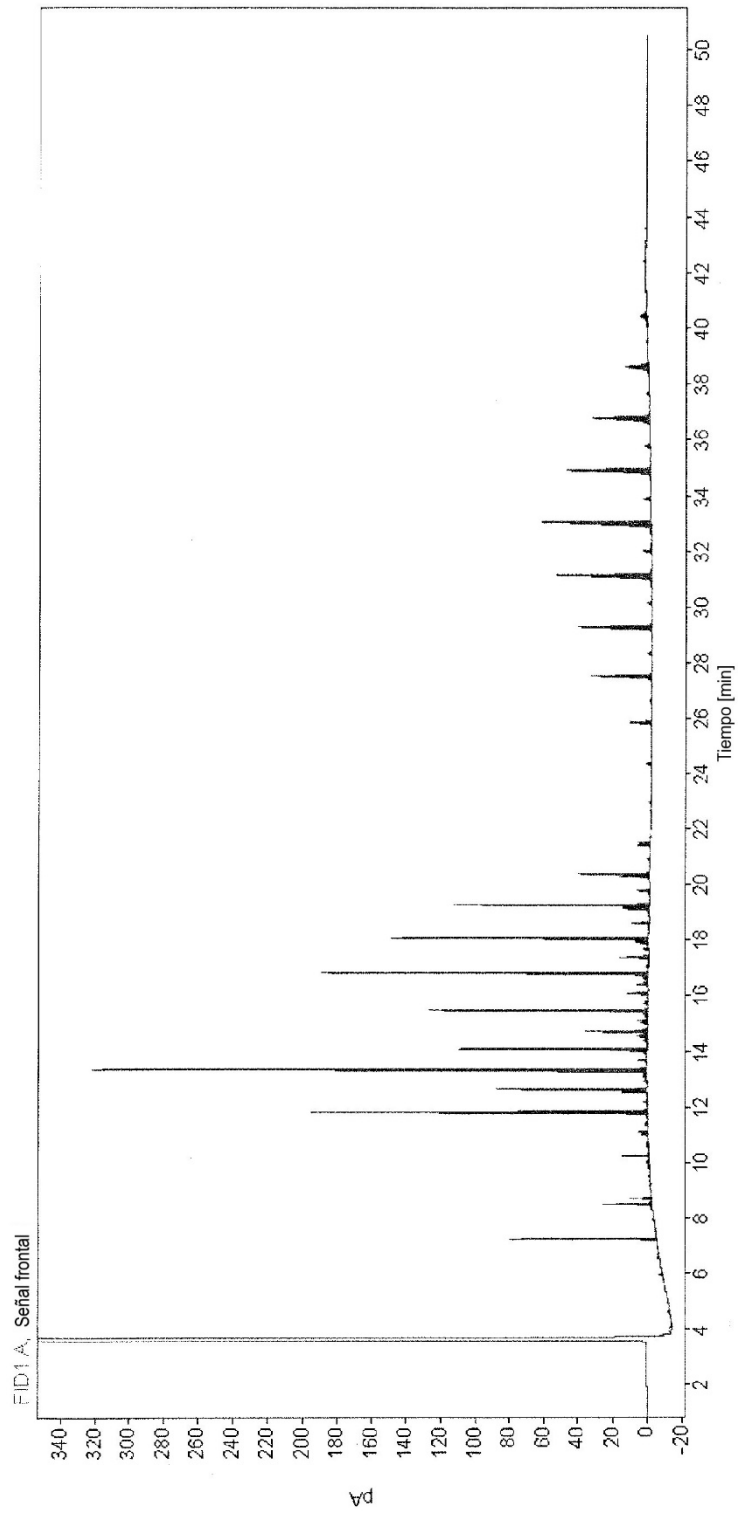


Fig. 5

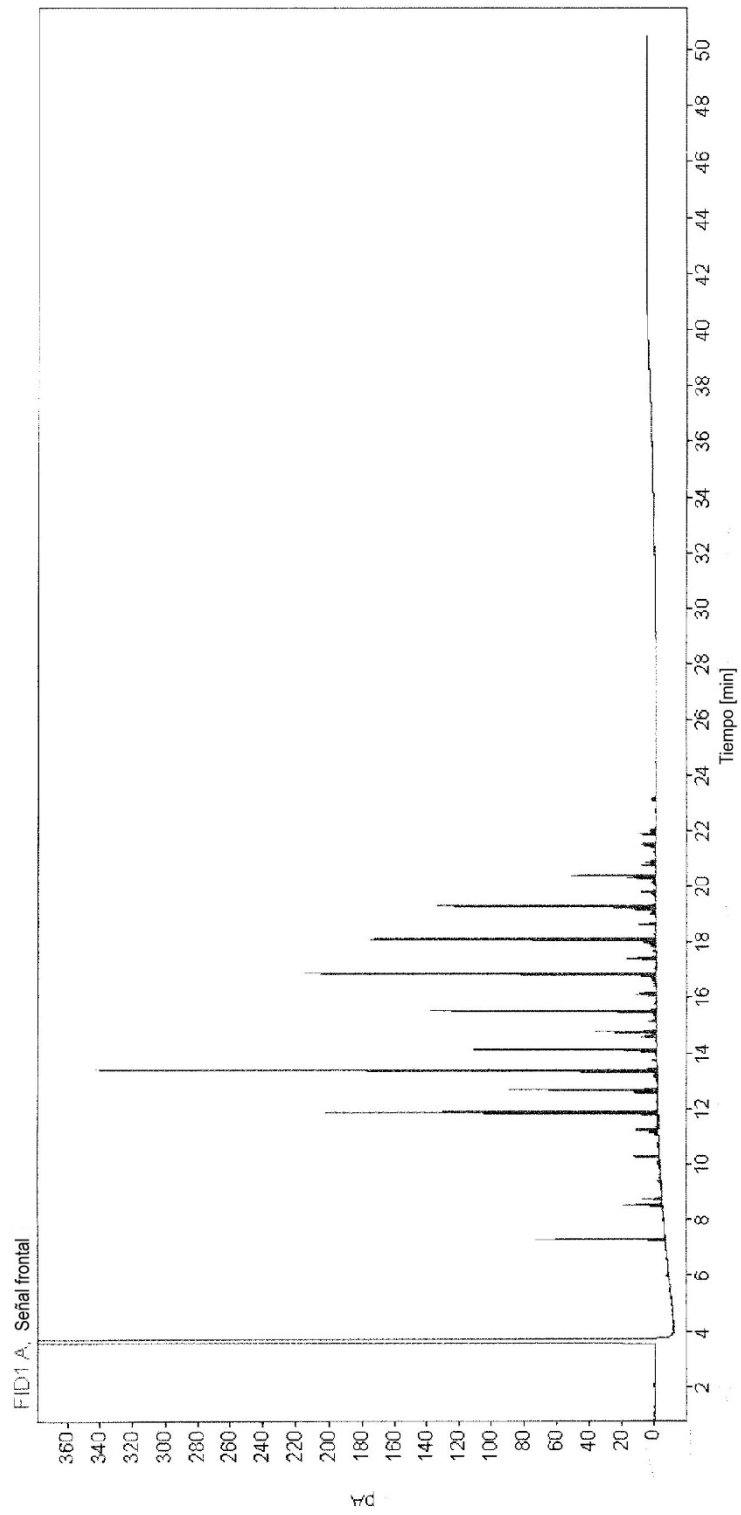


Fig. 6

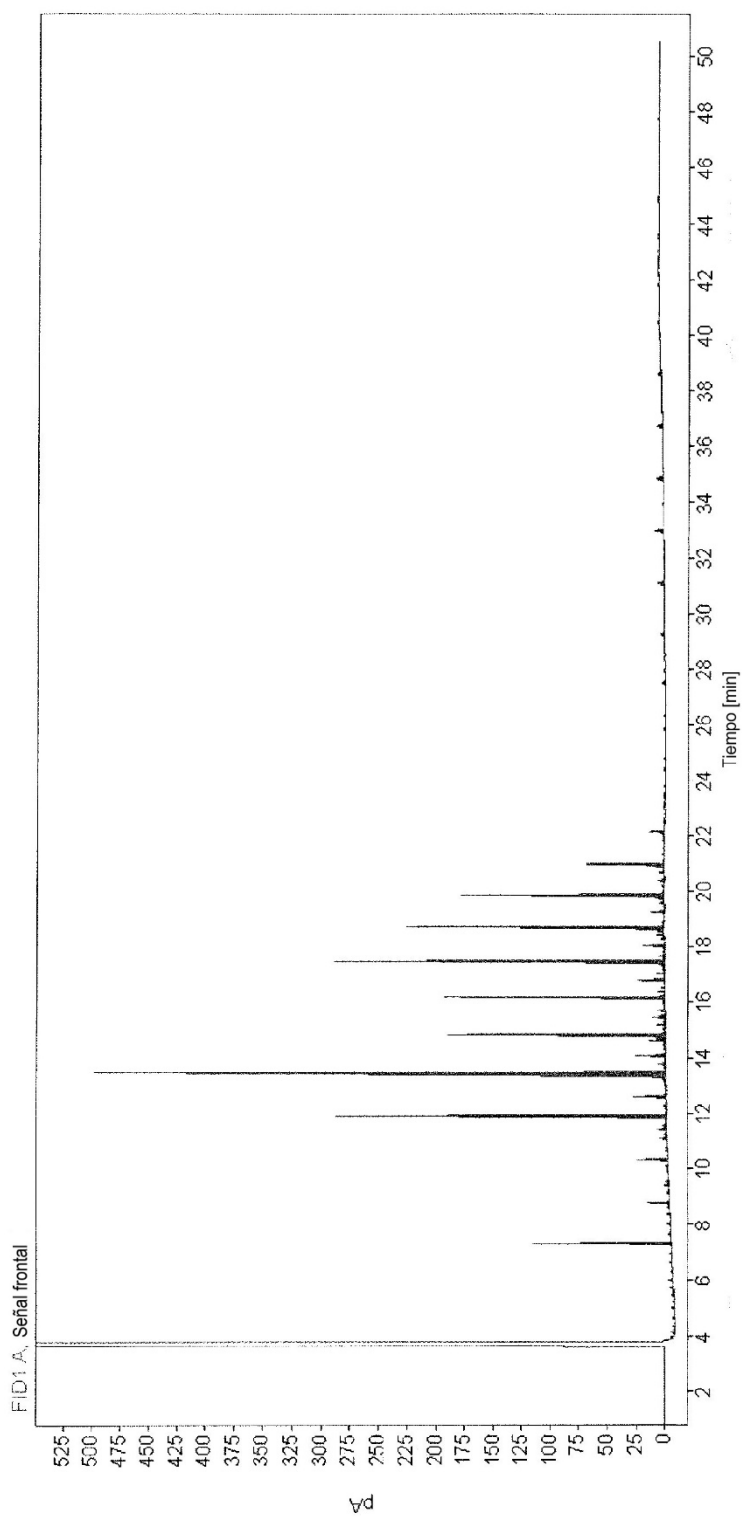


Fig. 7