



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 320 197**

(51) Int. Cl.:

C07C 69/80 (2006.01)

C07C 69/44 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01993597 .2**

(96) Fecha de presentación : **13.11.2001**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1334081**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2003**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos polibásicos.**

(30) Prioridad: **13.11.2000 DE 100 56 179**

(73) Titular/es: **BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2009

(72) Inventor/es: **Disteldorf, Walter;
Golfier, Günther;
Morsbach, Bernd y
Schwirten, Kurt**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2009

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 320 197 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 obtención de ésteres de ácidos polibásicos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres de un componente ácido elegido entre los ácidos carboxílicos polibásicos con 4 hasta 10 átomos de carbono y de un componente alcohólico elegido entre los alcanoles o los alcanodioles con 3 hasta 12 átomos de carbono, cuya cadena alquilo puede estar interrumpida por 1 hasta 3 átomos de oxígeno.

10 Los ésteres del tipo citado son empleados, en gran medida, como plastificantes en materiales sintéticos tales como los acetatos de celulosa, los poliuretanos, el PVC; los poliacrilatos, etc. Estos ésteres pueden ser obtenidos mediante la reacción del componente ácido o de un anhídrido del mismo con el componente alcohólico, en presencia de un catalizador para la esterificación. La conversión discurre según una reacción en equilibrio. El equilibrio puede desplazarse hacia el lado de los productos, es decir hacia el lado del éster, mediante la eliminación en continuo del agua de la reacción, que se forma como producto secundario. Cuando el alcohol empleado presente una discontinuidad de miscibilidad con el agua, podrá eliminarse de manera continua, por destilación, a partir de la mezcla de la reacción, una mezcla formada por el agua de la reacción y por alcohol y podrá reciclarse hasta la esterificación la fase orgánica, una vez realizada la separación de las fases, mientras que la fase acuosa es eliminada del sistema. Puesto que el agua siempre se disuelve en el alcohol en una cantidad más o menos grande, se recicla también agua con la fase orgánica de tal manera, 15 que el desplazamiento del equilibrio discurre a veces de una manera muy lenta hasta una conversión cuantitativa.

20

Cuando se utilizan etilenglicolmonobutiléteres existe, por ejemplo, únicamente entre 43°C y 133°C una discontinuidad de miscibilidad con agua (véase la publicación de G. Schneider y G. Wilke, Zeitschr. f. Phys. Chemie, NF, 20, 219 (1959), de tal manera que, en este caso, el separador de las fases tiene que ser mantenido, a una temperatura comprendida entre ambos puntos de desgregación, lo cual constituye un inconveniente. Así mismo la fase alcohólica de reciclo contiene todavía un 39,7% en peso de agua.

25 La publicación DE-A-1185611 describe la esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes en presencia de un catalizador de peróxido de titanio. El agua, que se forma durante la reacción de esterificación, es eliminada por destilación y se separa en un separador de fases del alcohol que ha sido destilado de manera concomitante, que se recicla entonces hasta la reacción.

30 La publicación US 5,324,853 describe el empleo de ácidos o de anhídridos con alcoholes con eliminación por destilación del agua de la reacción que se forma. No ha sido descrita una separación ni un reciclo del alcohol, separado por destilación con el agua de la reacción.

35 La presente invención tiene como tarea proporcionar un procedimiento para la obtención de los ésteres citados al principio, que pueda llevarse a cabo de una manera sencilla y que conduzca, al cabo de poco tiempo, a una conversión esencialmente cuantitativa.

40 De conformidad con la invención se resuelve esta tarea mediante un procedimiento, según el cual

- 45 a) se calienta hasta ebullición, en una zona de reacción, una mezcla, que está constituida esencialmente por el componente ácido o por un anhídrido del mismo y por el componente alcohólico, en presencia de un catalizador para la esterificación,
- b) los vapores, que contienen alcohol y agua, se separan por rectificación en una fracción rica en alcohol y en una fracción rica en agua,
- 50 c) la fracción rica en alcohol se recicla hasta la zona de la reacción y la fracción rica en agua se purga del procedimiento.

55 El componente ácido está constituido por un ácido carboxílico polibásico, de manera especial dibásico, con 4 hasta 10 átomos de carbono. Este ácido carboxílico puede ser aromático o alifático. Como ejemplo entran en consideración el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adipíco, el ácido pimelíco, el ácido subérico, el ácido azelaíco, el ácido sebálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido hexahidrosoftálico o el ácido hexahidrottereftálico, así como el ácido ftálico, el ácido isoftálico o el ácido tereftálico. Entre éstos son especialmente preferentes el ácido adipíco y el ácido ftálico. El componente ácido puede ser empleado como tal o en forma de un anhídrido, por ejemplo de un anhídrido intramolecular o intermolecular. De este modo el ácido ftálico es empleado, de manera usual, en forma del anhídrido del ácido ftálico industrialmente disponible.

60 El componente alcohólico se elige entre el hexanol, el 2-etilhexanol y el etilenglicolmonobutiléter.

65 El componente alcohólico se emplea de manera preferente en exceso molar, con relación al componente ácido, por ejemplo en un exceso de hasta un 500% inclusive, de manera preferente de hasta un 200% inclusive, de manera especial de hasta un 100% inclusive, de manera especialmente preferente comprendido entre un 20 y un 60%, sobre la cantidad estequiométricamente necesaria. El procedimiento, de conformidad con la invención, se lleva a cabo en ausencia de un agente de arrastre externo.

ES 2 320 197 T3

Como catalizadores para llevar a cabo la esterificación entran en consideración los catalizadores usuales, empleados habitualmente para las reacciones de esterificación. A éstos pertenecen los ácidos minerales, tales como el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico; los ácidos sulfónicos orgánicos, tales como el ácido metanosulfónico, el ácido p-tolueno-sulfónico; los ácidos de Lewis, especialmente los compuestos de titanio, de estaño(IV) o de circonio, tales como los tetraalcoxítitanios, por ejemplo el tetrabutoxititanio, y el óxido de estaño(IV).

El catalizador para la esterificación se emplea en una cantidad activa, que está situada, de manera usual, en el intervalo comprendido entre un 0,05 y un 5% en peso, de manera preferente comprendido entre un 0,1 y un 1% en peso, referido a la suma del componente ácido (o anhídrido) y del componente alcohólico.

La mezcla del componente ácido o de su anhídrido, del componente alcohólico y del catalizador para la esterificación se calienta hasta ebullición. Las condiciones necesarias para esta finalidad correspondientes a la presión y a la temperatura dependen, en gran medida, del componente alcohólico empleado. Como marco general pueden indicarse una temperatura comprendida entre 140 y 220°C y una presión comprendida entre 0,3 y 2 bares. Muchas veces es ventajoso aumentar la temperatura y/o reducir la presión en el transcurso de la reacción.

Para la realización del procedimiento, de conformidad con la invención, son adecuados todos los reactores calentables, usuales, tal como, por ejemplo, un reactor de cuba con agitador.

De manera conveniente, son conducidos los vapores, que contienen el alcohol y el agua, hasta una columna para la separación por rectificación y se recicla el producto, que se descarga por el extremo inferior de la columna, es decir el producto de la cola, como fracción rica en alcohol hasta la zona de la reacción y se purga el destilado fuera del procedimiento.

La columna puede estar constituida por una columna usual, conocida por el técnico en la material, tal como una columna de cuerpos de relleno o una columna de platos. Los cuerpos de relleno pueden ser aquellos que están constituidos de vidrio, de material cerámico o de metal, por ejemplo anillos Raschig, cuerpos en forma de silla de montar, esferas, espirales, anillos y similares. La columna presenta, de manera más adecuada, por ejemplo entre 8 y 12 platos teóricos. El extremo inferior de la columna está en conexión permeable a los gases con el recinto de los vapores de la zona de la reacción. El vapor rectificado, que sale por el extremo superior de la columna, se condensa convenientemente por completo. El condensado se retira en su totalidad o parcialmente en forma de destilado; la parte no retirada en forma de destilado se envía de nuevo hasta la columna en forma de reciclo. La relación de reciclo R/D comprendida entre 1:2 y 1:10 se ha revelado como especialmente conveniente. Cuando el condensado sea bifásico, será conveniente reciclar por completo la fase orgánica y purgar, al menos en parte, la fase acuosa.

Los términos de fracción "rica en alcohol" y de fracción "rica en agua" significan que la fracción correspondiente está enriquecida en alcohol o respectivamente está enriquecida en agua, con respecto a la composición de los vapores retirados a partir de la zona de la reacción. La fracción rica alcohol presenta, de manera preferente, un contenido en alcohol mayor que un 80% en peso, de manera especial mayor que un 95% en peso; de manera especialmente preferente se trata en este caso de alcohol esencialmente puro.

Una vez que se ha alcanzado la conversión deseada se interrumpe en general la reacción, cuando la forma de trabajo sea discontinua y el componente alcohólico en exceso se elimina por destilación. A partir del residuo puede aislarse el éster deseado según procedimientos usuales, por ejemplo mediante extracción, para llevar a cabo la eliminación del catalizador, o de los productos de la hidrólisis del mismo, y subsiguiente destilación. De manera alternativa puede llevarse a cabo el procedimiento, de conformidad con la invención, en continuo empleándose con esta finalidad, de manera conveniente, una disposición de zonas de reacción principal y zonas de reacción final o una cascada de zonas de reacción. En este caso se separan los vapores de al menos una de las zonas de reacción, preferentemente de la zona de reacción principal, tal como se ha descrito, pudiéndose someter a los vapores de los reactores individuales a una rectificación individual o pueden ser reunidos y sometidos a una rectificación conjunta. El reciclo de la fracción rica en alcohol se lleva a cabo en la zona de reacción correspondiente, o se subdivide, según las necesidades, sobre las zonas de reacción individuales.

La fracción rica en agua se elabora convenientemente para la recuperación del componente alcohólico contenido en la misma. Muchas veces puede aprovecharse el hecho - como ocurre en el caso del etilenglicolmonobutiléter - de que la composición de la fracción rica en agua se encuentra dentro de la discontinuidad de la miscibilidad del componente alcohólico con el agua. En el caso del etilenglicolmonobutiléter la discontinuidad de la miscibilidad se presenta únicamente a temperaturas comprendidas entre 43°C y 133°C. Por lo tanto, en este caso, se lleva a la fracción rica en agua, de manera más conveniente, hasta una temperatura situada en el citado intervalo, preferentemente entre aproximadamente 60 y 90°C, de manera especial entre 70 y 80°C, descomponiéndose esta fracción en una fase orgánica con un contenido en etilenglicolmonobutiléter de un 60,3% en peso aproximadamente y una fase acuosa con un contenido en agua del 90,4% en peso aproximadamente. La fase orgánica y/o la fase acuosa pueden ser sometidas a una purificación adicional, en caso deseado, según procedimientos usuales.

La invención se pone ahora de manifiesto con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

ES 2 320 197 T3

Ejemplo 1

Se calentaron hasta ebullición en un matraz de tres cuellos, de 2 litros, coronado por una columna con cuerpos de relleno con una longitud de 60 cm, con cabeza de la columna y con condensador así como con un distribuidor del reciclo, 444 g (3 moles) de anhídrido del ácido ftálico y 1.063,8 g (9 moles) de etilenglicolmonobutiléter con tetrabutoxititanio (0,8% en peso, referido a la carga) hasta que en el distribuidor del reciclo se observó un claro reciclo. A continuación, se retiró una parte del condensado de los vapores rectificados con una temperatura de 99°C. Al cabo de 120 minutos se habían retirado en total 75 ml de condensado y el contenido del matraz presentaba un índice de acidez de 0,056 mg de KOH/g en la determinación del contenido en ácido.

10

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el ejemplo 1, estando coronado el matraz, sin embargo, con un dispositivo para la purga del agua, en lugar de estarlo con la columna de cuerpos de relleno, cuyo dispositivo para la separación de las fases estaba realizado en forma de recipiente de doble camisa. Este recipiente se mantuvo en 88°C por medio de un termostato. La fase superior reflujo de manera continua en el matraz. Al cabo de 300 minutos el contenido del matraz tenía un índice de acidez de 9,6, al cabo de 540 minutos de 0,12.

15

Ejemplo 2

20

Se dispusieron en un matraz de tres cuellos, de 2 litros, con agitador y coronado con una columna de 50 cm y con cabeza de la columna, 451 g (3,1 moles) de ácido adípico y 792 g (7,75 moles) de n-hexanol-1. Como catalizador se aportó un 0,5% de ácido metanosulfónico y se calentó hasta ebullición. El condensado se obtuvo en una fase orgánica y en una fase acuosa. La cabeza de la columna se hizo trabajar de tal manera que la fase orgánica fue reciclada en su totalidad, mientras que la fase acuosa constitúa tanto el reciclo así como, también, la descarga por la cabeza. La temperatura en la cabeza de la columna estaba comprendida entre 95°C y 100°C. Al cabo de 110 minutos el contenido del matraz tenía un índice de acidez de 0,35.

25

Ejemplo comparativo 2

30

Se repitió el ejemplo 2, reemplazándose la columna por un dispositivo para la purga del agua. La fase orgánica se reflujo en su totalidad, mientras que la fase acuosa fue retirada. Al cabo de 240 minutos el índice de acidez en el contenido del matraz era de 0,7.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de ésteres de un componente ácido, elegido entre los ácidos carboxílicos poli-
básicos con 4 hasta 10 átomos de carbono, y de un componente alcohólico, elegido entre el hexanol, el 2-etilhexanol
y el etilenglicolmonobutiléter, en el que
- 10 a) se calienta hasta ebullición, en una zona de reacción, una mezcla, que está constituida esencialmente por
el componente ácido o por un anhídrido del mismo y por el componente alcohólico, en presencia de un
catalizador para la esterificación,
- 15 b) los vapores, que contienen alcohol y agua, se separan por rectificación en una fracción rica en alcohol, con
un contenido en alcohol mayor que un 80% en peso y en una fracción enriquecida en agua, con respecto a
la composición de los vapores retirados de la zona de la reacción,
- 20 c) la fracción rica en alcohol se recicla hasta la zona de la reacción y la fracción rica en agua se purga del
procedimiento.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los vapores, que contienen alcohol y agua, son conducidos
hasta una columna para su separación y el producto, que es descargado por el extremo interior de la columna, se
recicla hasta la zona de la reacción como fracción rica en alcohol y el destilado se purga a partir del procedimiento
como fracción rica en agua.
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el componente ácido se elige entre el ácido ftálico y el
ácido adípico.
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador para la esterificación se
elige entre los ácidos minerales, los ácidos sulfónicos orgánicos y los ácidos de Lewis.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el componente alcohólico está constituido por el etilen-
glicolmonobutiléter y el anhídrido del componente ácido está constituido por el anhídrido del ácido ftálico.

35

40

45

50

55

60

65