



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 355 618**

(51) Int. Cl.:

C07C 41/03 (2006.01)

C07C 43/11 (2006.01)

C07C 67/26 (2006.01)

C07C 213/04 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07801952 .8**

(96) Fecha de presentación : **29.08.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2059494**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de productos de adición de óxido de alquileo.**

(30) Prioridad: **07.09.2006 DE 10 2006 041 904**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.03.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.03.2011

(73) Titular/es: **COGNIS IP MANAGEMENT GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Franzen, Stefan;**
Büttgen, Franz;
Mrozek, Ingomar y
Gutsche, Bernhard

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

ES 2 355 618 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de productos de adición de óxido de alquileno.**Campo de la invención.**

5 La invención se encuentra en el campo de agentes tensioactivos no iónicos, y se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de productos de adición de óxido de alquileno en la fase líquida.

Estado de la técnica.

10 Productos de adición de óxidos de alquileno en alcoholes, ácidos o aminas constituyen importantes productos técnicos que encuentran aplicación múltiple, en especial como agentes tensioactivos no iónicos.

15 La alcoxilación se lleva a cabo habitualmente de manera discontinua, a modo de ejemplo en autoclaves de agitación o reactores de haz de tubos a temperaturas entre 80 y 130°C; alternatively, también se puede efectuar una dispersión de la mezcla de reacción líquida en una fase gaseosa que contiene óxido de alquileno. A modo de ejemplo, a tal efecto remítase a un artículo recopilatorio en Chem. Res. 25, 9482-9489 (2005). Típicamente se dispone el compuesto con el centro nucleófilo - a modo de ejemplo un alcohol, un ácido carboxílico, un éster o una amina - junto con el catalizador, y después se aplica a presión la cantidad deseada de óxido de alquileno, ajustándose generalmente, en dependencia de la temperatura, una presión de hasta 12 bar. Como catalizadores son apropiados compuestos básicos, como por ejemplo alcoholatos alcalinos o ácidos de Lewis, presentando estos últimos el inconveniente de tender a la formación de cantidades considerables de poliglicoléter indeseable. En todos estos procesos participan una mezcla de reacción líquida y una fase gaseosa que contiene óxido de alquileno, lo que adolece genéricamente del problema de un transporte de sustancias insuficiente en la interfase, y por lo tanto de una conversión reducida.

25 Los problemas técnicos de seguridad que se producen además a través de óxidos de alquileno en la fase gaseosa se describen, por ejemplo, en la DE 10054462. Debido a la concentración de óxido de etileno u óxido de propileno en la fase gaseosa existe el peligro de descomposición. Por lo tanto, la concentración de óxido de alquileno se mantiene reducida mediante gases inertes. Según la enseñanza de este documento, la alcoxilación se lleva a cabo en un reactor tubular, que está configurado como intercambiador de calor de placas. En varios puntos en el reactor se alimenta óxido de alquileno. En este caso, la cantidad se selecciona de modo que no se sobrepase la solubilidad de óxido de alquileno en el medio de reacción líquido, para evitar la producción local de una fase gaseosa.

30 Por la EP 1586372 A1 (Goldschmidt) es conocido un procedimiento para la alcoxilación de las más diversas sustancias de partida en la fase líquida, efectuándose la reacción en reactores capilares microestructurados. Estos micro-reactores se generan corroyéndose en un soporte haces de canales, y disponiéndose éstos sobre el soporte en un modelo, en el que se cambia permanentemente el sentido de circulación ("modelo en zig-zag").

40 En este contexto remítase también a la solicitud de patente internacional WO 02/009866 A1 (CPC). Por este documento es conocido un micro-reactor, entre otras cosas, también para la alcoxilación de alcoholes grasos, en el que tiene lugar la reacción entre dos o más placas o capas sensiblemente planoparalelas, representando al menos una de estas placas o capas una placa guía de fluido, y estando la misma estructurada y/o dispuesta de modo que el reactivo fluido fluye a lo largo de la superficie o capa sólo debido a la influencia de la fuerza de gravedad y/o de fuerzas capilares en al menos un hilo capilar sensiblemente ininterrumpido, y en este caso entra en contacto y reacciona con el reactivo gaseoso. No obstante, en este caso no se trata de otra cosa que un reactor molecular por gravedad miniaturizado, en el que la reacción tiene lugar en el límite de fase líquida y gaseosa, y por lo tanto adolece de los inconvenientes técnicos descritos anteriormente.

50 Por consiguiente, la tarea de la presente invención ha consistido en poner a disposición un procedimiento mejorado para la obtención de productos de adición de óxido de alquileno, que posibilite un intercambio de sustancia más intensivo, y con ello conversiones más elevadas, y en este caso permita también concentraciones de óxido de alquileno más elevadas, sin aceptar a cambio una seguridad de trabajo reducida.

Descripción de la invención

55 Es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de productos de adición de óxido de alquileno mediante reacción de compuestos con centro nucleófilo con óxidos de alquileno en un reactor con superficie interna elevada, que se distingue porque

(i) la reacción se lleva a cabo en reactores de haz de microtubos, que están constituidos por 10 a 100 capilares aislados con una longitud de 5 a 1000 cm, y un diámetro de 0,25 a 15 mm, y

(ii) la alimentación de sustancias de empleo se efectúa a través de un dispositivo de mezcla y dosificación, en el que se disuelve el óxido de alquileo gaseoso o licuado en la corriente de alimentación líquida, de modo que la alcoxilación tiene lugar exclusivamente en la fase líquida.

Sorprendentemente se descubrió que la alcoxilación en la fase líquida bajo empleo de haces de tubos de micro-reacción especiales del estado de la técnica supera los inconvenientes citados, y ahora también es posible en especial el empleo de concentraciones de óxido de alquileo superiores, sin llegar a problemas técnicos de seguridad. Simultáneamente se evita el problema de contacto insuficiente entre fase de vapor y fase líquida, de modo que el procedimiento conduce también a conversiones más elevadas.

Compuestos con grupos moleculares nucleófilos

La selección de reactivo para la subsiguiente alcoxilación no es crítica en sí. Únicamente es condición que se trate de un compuesto con un centro nucleófilo, preferentemente con un átomo de hidrógeno ácido. Para este fin entran en consideración en especial alcoholes de la fórmula (I)



en la que R^1 representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 22, preferentemente 8 a 18 átomos de carbono, y 0 o 1 a 3 dobles enlaces. Además de los alcoholes alifáticos inferiores metanol, etanol, así como los butanoles y pentanoles isómeros, son ejemplos típicos los alcoholes grasos, esto es, alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol caprílico, alcohol láurico, alcohol isotridecílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmoleico, alcohol esteárico, alcohol isoesteárico, alcohol oleico, alcohol elaídico, alcohol petrosélico, alcohol linolílico, alcohol linolénico, alcohol eleosteárico, alcohol aráquico, alcohol gadoleico, alcohol behénico, alcohol erúxico y alcohol brasídico, así como sus mezclas técnicas, que se producen, por ejemplo, en el hidrogenado a alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites, o aldehídos de la síntesis de Roelen, así como a modo de fracción de monómeros en la dimerización de alcoholes grasos insaturados. Son preferentes alcoholes grasos técnicos con 12 a 18 átomos de carbono, como por ejemplo alcohol graso de coco, palma, palmiste o sebo.

Otro grupo de compuestos que son apropiados como sustancias de partida para la alcoxilación está formado por los ácidos carboxílicos de la fórmula (II)



en la que R^2CO representa un resto acilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces. Son ejemplos típicos sobre todo los ácidos grasos, esto es ácido caprónico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúxico, así como sus mezclas técnicas, que se producen, por ejemplo, en la disociación a presión de grasas y aceites naturales, en la reducción de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen, o la dimerización de ácidos grasos insaturados. Son preferentes ácidos grasos técnicos con 12 a 18 átomos de carbono, como por ejemplo ácido graso de coco, palma, palmiste o sebo. Naturalmente, también se pueden alcoxilar ácidos carboxílicos funcionalizados, por ejemplo ácidos hidroxicarboxílicos, como el ácido ricinoleico o el ácido cítrico, o ácidos dicarboxílicos, como el ácido adípico. En lugar de los ácidos, también se pueden emplear los correspondientes ésteres con alcoholes con 1 a 22 átomos de carbono o glicerina; en este caso tiene lugar entonces una inserción en el grupo éster.

En lugar de los ácidos carboxílicos se pueden emplear sus ésteres con alcoholes con 1 a 22, y preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, o polioles, especialmente glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita. Además de los correspondientes carboxilatos son preferentes los glicéridos, y entre ellos de nuevo los glicéridos parciales. En tanto se trate de ésteres plenos, se efectúa una inserción de los grupos óxido de alquileo en el enlace éster carbonílico. Finalmente, como grupo de compuestos adicional son apropiadas también aminas de la fórmula (III) como sustancias de partida,



en la que R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan hidrógeno, grupos alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, o grupos hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos típicos metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, metiletilamina, así como las diferentes propil-, butil-, pentilaminas y aminas grasas de estructura análoga.

Reactores de haz de microtubos

Bajo el concepto "reactor estructurado" se entiende en general una disposición de canales de reacción que se pueden accionar por separado, en módulos, o también conjuntamente, y que se encuentran en una matriz, que sirve para la estabilización, seguridad, calefacción o refrigeración. En el

sentido de la invención se entiende por reactores estructurados exclusivamente reactores de haz de microtubos, que pueden estar constituidos típicamente por 10 a 100 capilares aislados con una longitud de 5 a 1000 cm, y un diámetro de 0,25 a 15 mm. La alimentación de las sustancias de empleo se efectúa a través de un dispositivo de mezclado y dosificación, en el que el óxido de alquileo gaseoso, pero preferentemente licuado se disuelve en la corriente de alimentación líquida, de modo que la alcoxilación tiene lugar exclusivamente en la fase líquida. El temperado de los reactores se puede efectuar, a modo de ejemplo, con ayuda de un circuito de agua a presión, o mediante una combinación de circuito de agua refrigerante y vapor, aceite térmico o refrigeración por ebullición.

Alcoxilación

La alcoxilación tiene lugar preferentemente en presencia de catalizadores, que pueden ser de naturaleza homogénea o heterogénea. En el caso de empleo de catalizadores homogéneos se recomienda disolver, o bien dispersar éstos en los compuestos con centro nucleófilo, es decir, a modo de ejemplo en un alcohol, y alimentar de este modo al reactor según la invención; esto es recomendable en especial en el caso de reactores de haz de microtubos. Como catalizadores homogéneos apropiados citense, a modo de ejemplo, hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos, especialmente hidróxido potásico, terc-butilato potásico, y en especial metilato sódico. Si se emplean catalizadores heterogéneos, éstos se emplean preferentemente mediante revestimiento de canales del sistema de micro-reacción, o bien como estructura en forma de monolito, o bien como lecho fijo. Entonces, estas capas presentan preferentemente en media un grosor de 50 a 2000, y en especial 100 a 1000 nm. Un ejemplo preferente para un catalizador apropiado, que se aplica, a modo de ejemplo, mediante impregnación y subsiguiente calcinación, es la hidrotalcita. Por regla general se emplea como óxidos de alquileo óxido de etileno y/u óxido de propileno, pudiendo ascender la proporción molar entre los óxidos de alquileo y los compuestos con centro nucleófilo a 1 : 1 hasta 200 : 1, preferentemente 5 : 1 a 50 : 1, y en especial 8 : 1 a 20 : 1. En este caso, la temperatura de reacción puede variar entre 50 y 200°C en dependencia del material de empleo, y se sitúa preferentemente en 100 a 140°C, mientras que la presión puede ascender a 1 hasta 100, preferentemente 4 a 50, y en especial 5 a 30 bar. En este caso se debe considerar que la presión de operación en el reactor es más elevada que la presión de vapor de óxido de alquileo en cualquier momento - es decir, también a temperatura de operación máxima -, de modo que no se puede formar una fase de vapor de óxido de alquileo, y la alcoxilación tiene lugar de manera efectiva exclusivamente en la fase líquida.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se calentó previamente una mezcla técnica de alcoholes grasos de coco con 12/14 átomos de carbono (Lorol® Spezial, Cognis GmbH) en el calentador de circulación a 130°C. En la corriente de materia prima se introdujo con dosificación entonces una disolución acuosa de hidróxido potásico al 45 % en peso, de modo que se ajustó una concentración de KOH de aproximadamente un 0,1 % en peso. La mezcla obtenida de este modo se liberó de aproximadamente de agua en un micro-reactor molecular por gravedad de funcionamiento continuo a una temperatura de 130°C, y a una presión reducida de aproximadamente 200 mbar. Tanto la corriente de alimentación desecada, como también el óxido de etileno, se compactaron entonces con ayuda de dos bombas a una presión de 30 bar, y se introdujeron con dosificación conjuntamente a través de un distribuidor de líquido en un reactor de haz de microtubos constituido por 50 capilares de acero refinado con una longitud de 25 cm y un diámetro de 1 mm. El calor liberado en la adición de óxido de etileno y el alcohol conduce aun aumento de la temperatura en el reactor a 165 hasta 180°C. Por este motivo, el reactor de haz de tubos se enfrió con un circuito de agua a presión, con cuya ayuda se aseguró que el producto de alcoxilación que abandonaba el haz de tubos presentaba aún una temperatura de 80°C. El calor evacuado a través del circuito de agua refrigerante se utilizó para calentar previamente alcohol graso adicional a la temperatura de 130°C.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de productos de adición de óxido de alquileo mediante reacción de compuestos con centro nucleófilo con óxidos de alquileo en un reactor con superficie interna elevada, caracterizado porque

5 (i) la reacción se lleva a cabo en reactores de haz de microtubos, que están constituidos por 10 a 100 capilares aislados con una longitud de 5 a 1000 cm, y un diámetro de 0,25 a 15 mm, y

(ii) la alimentación de sustancias de empleo se efectúa a través de un dispositivo de mezcla y dosificación, en el que se disuelve el óxido de alquileo gaseoso o licuado en la corriente de alimentación líquida, de modo que la alcoxilación tiene lugar exclusivamente en la fase líquida.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto con centro nucleófilo se emplean alcoholes de la fórmula (I)



en la que R^1 representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono, y 0 o 1 a 3 dobles enlaces.

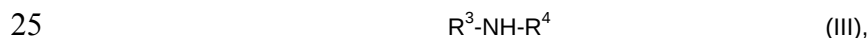
15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto con centro nucleófilo se emplean ácidos carboxílicos de la fórmula (II)



en la que R^2CO representa un resto acilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 3, caracterizado porque como compuesto con centro nucleófilo se emplean ésteres plenos o parciales de ácidos carboxílicos de la fórmula (II) con alcoholes alifáticos con 1 a 22 átomos de carbono o polioles.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto con centro nucleófilo se emplean aminas de la fórmula (III)



en la que R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan hidrógeno, grupos alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, o grupos hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la alcoxilación se lleva a cabo en presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos.

30 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los catalizadores homogéneos se disuelven, o bien se dispersan en los compuestos con centro nucleófilo.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los reactores de haz de microtubos se recubren con los catalizadores de alcoxilación heterogéneos, o se diseñan como estructura en forma de monolito, o bien lecho fijo.

35 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como óxidos de alquileo se emplean óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas.

10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los óxidos de alquileo y los compuestos con centro nucleófilo se hacen reaccionar en proporción molar de 1 : 1 a 200 : 1.

40 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la alcoxilación se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 50 a 200°C.

12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la alcoxilación se lleva a cabo a presiones en el intervalo de 1 a 100 bar.

45 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la presión de operación en cualquier momento es más elevada que la presión de vapor de óxido de alquileo.