

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 023**

51 Int. Cl.:

C07C 41/03 (2006.01)

C07C 43/11 (2006.01)

B01J 27/26 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2018** **PCT/FR2018/052761**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19092366**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2018** **E 18822416 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024** **EP 3706902**

54 Título: **Alcohol secundario alcoxilado**

30 Prioridad:

10.11.2017 FR 1760586

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.10.2024

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

GILLET, JEAN-PHILIPPE y
BEILLON, THIERRY

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 982 023 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

Alcohol secundario alcoxilado

La presente invención se refiere al campo general de los alcoholes secundarios alcoxilados.

Los alcoxilados de alcoholes secundarios representan una familia de compuestos que ofrecen un gran abanico de propiedades. De hecho, tienen múltiples aplicaciones. En particular pueden utilizarse como disolvente, como hidrótrofo o como tensioactivo no iónico. También pueden desempeñar el papel de materia prima para otros compuestos, tales como las eteraminas o los tensioactivos aniónicos obtenidos por fosfatación o sulfatación. Así, los alcoxilados de alcoholes secundarios constituyen una clase de compuestos que revisten un interés industrial importante para numerosos actores.

De manera clásica, los alcoxilados de alcoholes secundarios se sintetizan con ayuda de una catálisis básica, utilizando por ejemplo hidróxido de potasio. También puede emplearse otro tipo de catalizador: el catalizador de tipo cianuro dimetálico, denominado catalizador DMC.

Diversos documentos hacen referencia a la alcoxilación de diversos compuestos, entre ellos los alcoholes, por medio de una catálisis básica y/o de una catálisis DMC. En los documentos US 3 395 170 y/o US 3 803 238 se refiere la alcoxilación del 2-octanol en presencia de BF₃.

Por ejemplo, el documento WO 2012/071149 describe la etoxilación de alcoholes secundarios polirramificados por una catálisis básica y/o una catálisis DMC. En este documento, los alcoholes secundarios comprenden un número importante de átomos de carbono y numerosas ramificaciones o bifurcaciones en la cadena principal.

Además, el documento WO 2009/000852 describe un procedimiento de alcoxilación de diferentes compuestos por medio de una catálisis DMC. El óxido de propileno y/o el óxido de butileno reaccionan en primer lugar con dichos compuestos, en presencia de un catalizador DMC, y después se injerta el óxido de etileno en el alcoxilado sintetizado utilizando el catalizador DMC presente inicialmente.

El documento WO 2012/005897 describe en particular alcoholes alcoxilados con ayuda de un bloque propoxilado, y después de un bloque etoxilado, en presencia de un catalizador DMC.

Se sabe además que los alcoholes de baja masa molecular son venenos del catalizador DMC.

Esta es una de las razones por las cuales los actores industriales prefieren la alcoxilación de alcoholes de cadena larga o muy ramificada para evitar la formación de quelatos estables, en presencia del catalizador DMC.

También debe observarse que los actores industriales prefieren una primera etapa de alcoxilación con un bloque de óxido de propileno y/u óxido de butileno, y después una segunda etapa de alcoxilación con ayuda de óxido de etileno.

Los procedimientos de alcoxilación descritos en los dos documentos WO 2009/000852 y WO 2012/005897 tal como se mencionan anteriormente están realizados además según este procedimiento.

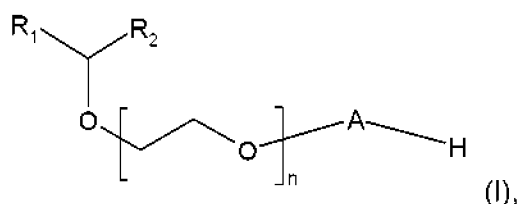
También se reconoce que los alcoholes secundarios presentan una baja reactividad con respecto a los alcoholes primarios. Debido a ello, la industrialización de productos obtenidos por alcoxilación de los alcoholes secundarios nunca se ha planteado de manera razonable.

Por otra parte, cuando que el desafío ambiental es verdaderamente importante, es interesante plantear la utilización de un reactivo de fuente de biomasa o biodegradable y que presente un buen perfil ecotoxicológico.

Así, se busca un alcohol secundario de cadena corta, alcoxilado, donde la alcoxilación se realice por medio de un procedimiento simple y que permita un desarrollo industrial y comercial de bajo coste. También sería ventajoso desarrollar alcoholes secundarios alcoxilados, donde el compuesto de partida sea un reactivo de fuente de biomasa y biodegradable.

La presente invención tiene por objeto proponer una solución que permita resolver los problemas mencionados anteriormente.

La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un compuesto de la fórmula (I) siguiente:



donde:

- el grupo formado por R_1 , R_2 y el átomo de carbono, al que están unidos R_1 y R_2 , se elige entre el radical 2-octilo y el radical 4-metil-2-pentilo, más en particular, el radical 2-octilo,
- n es un número entero comprendido, incluidos los extremos, entre 1 y 100, preferentemente entre 2 y 100, más preferentemente entre 3 y 100, en particular entre 4 y 100, más en particular entre 5 y 100, preferentemente entre 6 y 100, más preferentemente entre 7 y 100, de manera preferida entre 8 y 100, más preferida todavía entre 9 y 100 y de manera muy preferida entre 10 y 100,
- A representa una cadena de uno o varios motivos elegidos entre los motivos de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas,

que comprende las etapas sucesivas siguientes:

(a) hacer reaccionar un alcohol secundario de fórmula (II) siguiente: $R_1CH(OH)R_2$ (II), donde R_1 y R_2 son tal como se define anteriormente, con n óxido(s) de etileno, donde n es tal como se define anteriormente, en presencia de al menos un catalizador de tipo cianuro dimetálico;

(b) hacer reaccionar el producto resultante de la etapa (a) con uno o varios óxidos elegidos entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas, en presencia de al menos un catalizador de tipo cianuro doble metálico.

Otro objeto de la invención es la utilización de un catalizador de tipo cianuro dimetálico («DiMetallic Cyanide» o «DMC» en inglés) para realizar la etoxilación del 2-octanol.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán más claramente a partir del análisis de la descripción detallada.

Se indica que las expresiones «de... a... » y «comprendido entre ... y ... » utilizadas en la presente descripción deben entenderse en el sentido de que incluyen, cada una, los extremos mencionados.

En el sentido de la presente invención, se entiende por «motivo de óxido de etileno» un motivo resultante del óxido de etileno después de la apertura del ciclo oxirano. En el sentido de la presente invención, se entiende por «motivo de óxido de propileno» un motivo resultante del óxido de propileno después de la apertura del ciclo oxirano. En el sentido de la presente invención, se entiende por «motivo de óxido de butileno» un motivo resultante del óxido de butileno después de la apertura del ciclo oxirano.

El compuesto obtenido según el procedimiento de la invención tiene la fórmula (I) tal como se menciona anteriormente.

El grupo formado por R_1 , R_2 y el átomo de carbono, al que están unidos R_1 y R_2 , se elige entre el radical 2-octilo y el radical 4-metil-2-pentilo. Más en particular, el grupo formado por R_1 , R_2 y el átomo de carbono, al que están unidos R_1 y R_2 , es el radical 2-octilo.

Ventajosamente, n está comprendido, incluidos los extremos, entre 1 y 75, preferentemente entre 2 y 75, más preferentemente entre 3 y 75, en particular entre 4 y 75, más en particular entre 5 y 75, preferentemente entre 6 y 75, más preferentemente entre 7 y 75, de manera preferida entre 8 y 75, más preferida todavía entre 9 y 75 y de manera muy preferida entre 10 y 75.

Ventajosamente, n está comprendido, incluidos los extremos, entre 1 y 50, preferentemente entre 2 y 50, más preferentemente entre 3 y 50, en particular entre 4 y 50, más en particular entre 5 y 50, preferentemente entre 6 y 50, más preferentemente entre 7 y 50, de manera preferida entre 8 y 50, más preferida todavía entre 9 y 50 y de manera muy preferida entre 10 y 50.

Ventajosamente, n está comprendido, incluidos los extremos, entre 1 y 30, preferentemente entre 2 y 30, más preferentemente entre 3 y 30, en particular entre 4 y 30, más en particular entre 5 y 30, preferentemente entre 6 y 30, más preferentemente entre 7 y 30, de manera preferida entre 8 y 30, más preferida todavía entre 9 y 30 y de manera muy preferida entre 10 y 30. Preferentemente, n va de 2 a 30.

El compuesto de fórmula (I) comprende n motivo(s) de óxido de etileno, y una cadena que incluye uno o varios motivos elegidos entre el motivo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas.

Según una realización particular, cuando el compuesto de fórmula (I) incluye una mezcla de dichos motivos diferentes, pueden estar distribuidos de manera aleatoria, alterna o por bloques.

En una realización preferida de la invención, el compuesto de fórmula (I) comprende n motivo(s) de óxido de etileno, y una cadena que incluye uno o varios motivos elegidos entre el motivo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas, de manera que dichos motivos pueden distribuirse de manera aleatoria, alterna o por bloques, estando al menos un motivo de óxido de propileno u óxido de butileno presente en dicha cadena.

Según otra realización preferida, A representa una cadena que comprende al menos un motivo de óxido de etileno y al menos un motivo de óxido de propileno, distribuidos de manera alterna, aleatoria o por bloques.

Según otra realización preferida más, A representa una cadena que comprende al menos un motivo de óxido de etileno y al menos un motivo de óxido de butileno, distribuidos de manera alterna, aleatoria o por bloques.

- 5 Según otra realización preferida más, A representa una cadena que comprende al menos un motivo de óxido de propileno y al menos un motivo de óxido de butileno, distribuidos de manera alterna, aleatoria o por bloques.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) tal como se define anteriormente, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 10 (a) hacer reaccionar un alcohol secundario de fórmula (II) siguiente: $R_1CH(OH)R_2$ (II), donde R_1 y R_2 son tal como se define anteriormente, con n óxido(s) de etileno, donde n es tal como se define anteriormente, en presencia de al menos un catalizador de tipo cianuro dimetálico;

(b) hacer reaccionar el producto resultante de la etapa (a) con uno o varios óxidos elegidos entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas, en presencia de al menos un catalizador de tipo cianuro dimetálico.

- 15 En su caso, el producto resultante de la etapa (a) puede estar aislado. El procedimiento según la invención presenta la ventaja de sintetizar el compuesto de fórmula (I) en buenas condiciones de seguridad, de tal manera que pueda realizarse a una escala industrial. De hecho, las condiciones operativas en términos de temperatura y de presión se controlan gracias al procedimiento según la invención. En particular se controla la exotermia de la reacción.

- 20 El alcohol secundario de fórmula (II) se elige entre 2-octanol y metilisobutilcarbinol, preferentemente 2-octanol. Este alcohol presenta un interés especial por varios motivos. De hecho, se trata de un producto de fuente de biomasa, biodegradable y que presenta un buen perfil ecotoxicológico. Por otra parte, el punto de ebullición del 2-octanol es elevado y su precio de coste es muy razonable.

Según una realización preferida, el alcohol secundario de fórmula (II) se aplica después de un secado de tal manera que el contenido de agua en dicho alcohol es inferior o igual a 200 ppm, preferentemente inferior o igual a 100 ppm.

- 25 De manera preferida, el catalizador de tipo cianuro dimetálico puede ser de cualquier naturaleza conocida por el experto en la técnica. Estos catalizadores se describen en las patentes US6429342, US6977236 y PL398518. Más en particular, el catalizador utilizado es hexacianocobaltato de zinc, por ejemplo comercializado por la empresa Bayer con el nombre de Arco[®] o por la empresa Mexeo con la denominación MEO-DMC[®].

- 30 Ventajosamente, el contenido de catalizador de tipo cianuro dimetálico va de 1 a 1.000 ppm con respecto al contenido de alcohol secundario de fórmula (II), preferentemente de 1 a 500 ppm, preferentemente de 2 a 300 ppm, más preferentemente de 5 a 200 ppm.

- 35 Según una realización preferida, la relación molar entre óxido de etileno/alcohol secundario de fórmula (II) va de 1 a 100, preferentemente de 2 a 100, preferentemente de 3 a 100, preferentemente de 4 a 100, en particular de 5 a 100, más en particular de 6 a 100, de manera preferida de 7 a 100, más preferida todavía de 8 a 100, preferentemente de 9 a 100 y preferentemente de 10 a 100.

De manera preferida, la temperatura de reacción durante la etapa (a) va de 80 a 200°C, preferentemente de 100 a 180°C. La presión de la reacción durante la etapa (a) puede ir de 0,01 MPa a 3 MPa, preferentemente de 0,02 MPa a 2 MPa.

- 40 De manera preferida, la temperatura de reacción durante la etapa (b) va de 80 a 200°C, preferentemente de 100 a 180°C. La presión de la reacción durante la etapa (b) puede ir de 0,01 MPa a 3 MPa, preferentemente de 0,02 MPa a 2 MPa.

La duración de cada una de las etapas (a) y (b) puede ir de unos minutos a unas horas, normalmente de 5 minutos a 24 horas.

- 45 Preferentemente, el procedimiento según la invención comprende una etapa de eliminación de los óxidos residuales elegidos entre los óxidos de etileno, de propileno, de butileno y sus mezclas aplicados en el curso del procedimiento según la invención. Así, esta etapa puede desarrollarse entre la etapa (a) y la etapa (b) y también después de la etapa (b)

- 50 En el sentido de la presente invención se entiende por «óxido residual» un óxido que no ha reaccionado. Preferentemente, dicha etapa de eliminación del óxido residual se realiza por cocción, es decir, por un mantenimiento de temperatura que va de 70 a 170°C, preferentemente de 100 a 160°C, para consumir el óxido residual, y/o por una etapa de extracción bajo una corriente de gas inerte. Alternativamente, dicha etapa de extracción puede realizarse al vacío.

Preferentemente, después de dicha etapa de eliminación, el contenido en masa de óxido residual es inferior o igual al 0,1% con respecto al peso de compuesto de fórmula (I) obtenido, preferentemente inferior o igual al 0,01%, más

preferentemente inferior o igual al 0,001%.

De manera preferida, el procedimiento según la invención comprende las etapas sucesivas siguientes:

- (a1) Mezclar en un reactor al menos un alcohol secundario de fórmula (II), preferentemente secado previamente como se describe anteriormente, y al menos un catalizador de tipo cianuro dimetálico;
- 5 (a2) añadir progresivamente en la mezcla n óxido(s) de etileno, para obtener el alcohol secundario de fórmula (I) etoxilado;
- (a3) mantener a la temperatura de reacción hasta que se estabilice la presión;
- (a4) añadir en la mezcla uno o varios óxidos elegidos entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas,
- 10 (a5) mantener a la temperatura de reacción hasta que se estabilice la presión;
- (a6) recuperación del producto esperado después de una posible extracción (aunque preferida).

De manera preferida, el procedimiento según la invención comprende las etapas sucesivas siguientes:

- (a1) Mezclar en un reactor al menos un alcohol secundario de fórmula (II), preferentemente secado previamente como se describe anteriormente, y al menos un catalizador de tipo cianuro dimetálico;
- 15 (a2) añadir progresivamente en la mezcla n óxido(s) de etileno, para obtener el alcohol secundario de fórmula (I) etoxilado;
- (a3) mantener a la temperatura de reacción hasta que se estabilice la presión;
- (a4) añadir en la mezcla uno o varios óxidos elegidos entre óxido de propileno y óxido de butileno y sus mezclas;
- (a5) mantener a la temperatura de reacción hasta que se estabilice la presión;
- 20 (a6) añadir en la mezcla uno o varios óxidos elegidos entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas;
- (a7) mantener a la temperatura de reacción hasta que se estabilice la presión;
- (a8) recuperación del producto esperado después de una posible extracción (aunque preferida).

- 25 Además, el procedimiento puede implementarse por lotes, en modo semicontinuo o en modo continuo. El experto en la técnica sabrá adaptar el procedimiento de fabricación del compuesto de fórmula (I) según la invención y la distribución aleatoria, alterna o por bloques de la cadena A.

La invención tiene también por objeto la utilización de un catalizador de tipo cianuro dimetálico para realizar la etoxilación del 2-octanol.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes que no son en ningún modo limitativos.

30 Ejemplos

El 2-octanol (CAS RN 123-96-6) utilizado es 2-octanol Oleris® de grado «Refined» (pureza > 99%), comercializado por Arkema France.

Ejemplo 1: Etoxilación del 2-octanol

- 35 En un autoclave de 4 L, limpio y seco, se cargan 619 g (4,76 M) de 2-octanol secado a menos de 200 ppm de agua y 0,06 g (100 ppm) de catalizador DMC Arcol®. Se vuelve a cerrar el reactor, se purga con nitrógeno y se verifica la estanqueidad a presión. Se presuriza el reactor en nitrógeno bajo 0,269 MPa a 20°C.

- Se lleva el medio de reacción a 120°C con agitación. A esta temperatura de 120°C, se introducen 40 g de óxido de etileno. Cuando se constata el inicio de la reacción, se introduce el resto del óxido de etileno hasta un total de 628 g (14,27 M) durante 60 mn a una temperatura de 140-150°C. Al final de la adición, se mantiene la temperatura durante
- 40 30 mn y después se extrae con nitrógeno el óxido de etileno residual. Se enfría el reactor a 60°C y se recuperan 1.240 g de 2-octanol alcoxilado que comprende 3 motivos de óxido de etileno. El índice de hidroxilo (I_{OH}) es de 210 mg de KOH/g y la coloración es de 26 Hz.

Ejemplo 2: Etoxilación del metilisobutilcarbinol (MIBC)

- 45 En un autoclave de 4 L, limpio y seco, se cargan 441 g (4,32 M) de MIBC secado a menos de 200 ppm de agua y 0,044 g (100 ppm) de catalizador DMC Arcol®. Se vuelve a cerrar el reactor, se purga con nitrógeno y se verifica la

estanqueidad a presión. Se presuriza el reactor en nitrógeno bajo 0,246 MPa a 28°C.

Se lleva el medio de reacción a 120°C con agitación. A esta temperatura de 120°C, se introducen 40 g de óxido de etileno. Cuando se constata el inicio de la reacción a 141°C, se introduce el resto del óxido de etileno, hasta un total de 380 g (8,64 M) durante 40 mn a una temperatura de 140°C-150°C. Al final de la adición, se mantiene la temperatura durante 60 mn, y después se extrae con nitrógeno el óxido de etileno residual. Se enfría el reactor a 60°C y se recuperan 815 g de metilisobutilcarbinol alcoxilado que comprende 2 motivos de óxido de etileno. (I_{OH} : 290 mg de KOH/g y coloración: 3 Hz).

Ejemplo 3: Etoxilación-propoxilación del 2-octanol

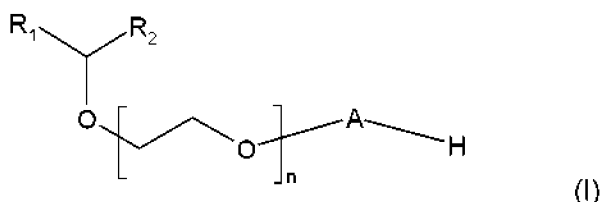
En un autoclave de 10 L, limpio y seco, se cargan 1.034 g (7,95 M) de 2-octanol secado a menos de 200 ppm de agua y 0,15 g (145 ppm) de catalizador DMC Arcol®. Se vuelve a cerrar el reactor, se purga con nitrógeno y se verifica la estanqueidad a presión. Se presuriza el reactor en nitrógeno bajo 0,12 MPa a 27°C.

Se lleva el medio de reacción a 120°C con agitación. A esta temperatura de 120°C, se introducen 35 g de óxido de etileno. Cuando se constata el inicio de la reacción, se introduce el resto del óxido de etileno, hasta un total de 2.098 g (47,68 M) durante 4 horas a una temperatura de 140°C-150°C. Al final de la adición, se mantiene la temperatura durante 30 mn para consumir el óxido de etileno residual. Una muestra analítica del producto intermedio indica las características siguientes: I_{OH} = 136 mg de KOH/g y coloración de 39 Hz.

Se prosigue con la reacción introduciendo óxido de propileno, hasta un total de 1.844 g (31,18 M) durante 3 horas. Al final de la reacción, se mantiene a 140°C durante 30 mn para consumir el óxido de propileno residual y después se procede a una purga y a desgasificación, y se recuperan 4.910 g de 2-octanol-6OE-4OP. I_{OH} = 86 mg de KOH/g y coloración de 44 Hz.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) siguiente:



donde:

- 5 - el grupo formado por R_1 , R_2 y el átomo de carbono, al que están unidos R_1 y R_2 , se elige entre el radical 2-octilo y el radical 4-metil-2-pentilo, más en particular, el radical 2-octilo,
- n es un número entero comprendido, incluidos los extremos, entre 1 y 100, preferentemente entre 2 y 100, más preferentemente entre 3 y 100, en particular entre 4 y 100, más en particular entre 5 y 100, preferentemente entre 6 y 100, más preferentemente entre 7 y 100, de manera preferida entre 8 y 100, más preferida todavía entre 9 y 100 y de manera muy preferida entre 10 y 100,
- 10 - A representa una cadena de uno o varios motivos elegidos entre los motivos de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas,

que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 15 (a) hacer reaccionar un alcohol secundario de fórmula (II) siguiente: $R_1CH(OH)R_2$ (II), donde R_1 y R_2 son tal como se define anteriormente, con n óxido(s) de etileno, donde n es tal como se define anteriormente, en presencia de al menos un catalizador de tipo cianuro dimetálico;

(b) hacer reaccionar el producto resultante de la etapa (a) con uno o varios óxidos elegidos entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas, en presencia de al menos un catalizador de tipo cianuro doble metálico.

- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador de tipo cianuro dimetálico es el hexacianocobaltato de zinc.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido de catalizador de tipo cianuro dimetálico va de 1 a 1.000 ppm con respecto al contenido de alcohol secundario de fórmula (II), preferentemente de 2 a 300 ppm, más preferentemente de 5 a 200 ppm.

- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación molar entre óxido de etileno/alcohol secundario de fórmula (II) va de 2 a 100, preferentemente de 3 a 100, más preferentemente de 4 a 100, en particular de 5 a 100, más en particular de 6 a 100, de manera preferida de 7 a 100, más preferida todavía de 8 a 100, preferentemente de 9 a 100 y preferentemente de 10 a 100.

5. Utilización de un catalizador de tipo cianuro dimetálico para realizar la etoxilación del 2-octanol.