



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 157**

51 Int. Cl.:
C07C 41/03 (2006.01)
C07C 43/11 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)
C11D 1/722 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03725100 .6**
86 Fecha de presentación : **25.04.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1542954**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

54 Título: **Producción de alcanolacoxilatos a temperaturas óptimas de reacción.**

30 Prioridad: **18.09.2002 DE 102 43 362**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

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

72 Inventor/es: **Wulff, Christian;**
Stösser, Michael;
Grosch, Georg, Heinrich;
Baldenius, Kai-Uwe y
Bohres, Edward

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

ES 2 297 157 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

Producción de alcanolacoxilatos a temperaturas óptimas de reacción.

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de como mínimo un alcoxilato, incluido el poner en contacto como mínimo un óxido de alquileo elegido de entre el grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de deceno con como mínimo un alcohol monofuncional lineal ó ramificado, con 2 a 24 átomos de carbono, en presencia de como mínimo un compuesto de cianuro bimetálico, donde la transformación ocurre a temperaturas desde 130°C hasta 155°C.

10 De la literatura se conoce que podrían emplearse compuestos de cianuro bimetálico (compuestos de CBM) como catalizadores para la transformación de moléculas iniciadoras con hidrógeno activo y óxidos de alquileo, por ejemplo en una reacción de polimerización. Por ejemplo, en EP-A 0 892 002, EP-A 0 862 977 y en EP-A 0 755 716 se describen polimerizaciones que abren anillos de óxidos de alquileo. Los compuestos de CBM tienen una alta actividad como catalizadores de la polimerización de óxidos de alquileo.

15 Los métodos para la alcoxilación de alcoholes alifáticos así como los alcoxilatos obtenidos son conocidos en principio en el estado actual de la técnica. En la WO 01/04183 se describe por ejemplo un método para etoxilación de compuestos iniciadores que tienen la función hidróxido, el cual es realizado en presencia de un compuesto bimetálico como catalizador.

20 Los alcoxilatos de alcoholes alifáticos son usados en gran medida como detergentes, emulsificantes, antiespumantes. Las propiedades de humectación y emulsificación dependen por ello fuertemente de la categoría de alcohol y de la categoría y cantidad de aductos del alcóxido.

25 WO 94/11330 se relaciona con el alcoxilato del 2-propilheptanol y su empleo. Dentro de los alcoxilatos están 2-propilheptanol, transformado principalmente con 1 hasta 6 mol de óxido de propileno y luego con 1 a 10 mol de óxido de etileno en presencia de hidróxidos alcalinos como catalizador. Según los ejemplos, se emplea un 2-propilheptanol transformado principalmente con 4 moles de óxido de propileno y luego con 6 moles de óxido de etileno. Se indica que los aductos de óxido de alquileo muestran una mejora en la relación entre comportamiento ante la espuma y efecto de detergencia. Además se indica que el alcoxilato muestra un buen comportamiento de humectación. Ellos se usan en mezclas detergentes para la limpieza de materiales textiles. WO 94/11331 se relaciona con el uso de tales alcoxilatos.

30 La US 2.508.036 se relaciona igualmente con el empleo de 2-n-propilheptanoletoxilatos, los cuales contienen 5 a 15 moles de óxido de etileno, como humectante en solución acuosa. Se describe que el producto podría ser usado como tensioactivo en detergentes.

35 La DE-A-102 18 754 así como la DE-A-102 18 753 se refieren al uso de mezclas de alcanolalcoxilato C₋₁₀, en particular el uso de mezclas de etanolalcoxilato, mezclas de tales alcanolalcoxilato C₋₁₀ y el método para su producción. La DE-A-102 18 752 describe además mezclas de alcoxilato y el detergente que las contiene, como también el método para la producción de las mezclas de alcoxilatos y el uso de los detergentes para el lavado ó la limpieza de textiles.

40 Para la alcoxilación, en particular para la etoxilación, de compuestos iniciadores en presencia de compuestos de cianuro bimetálico, se experimentan dos dificultades. La primera es la fase de inducción de la reacción, en parte muy larga, lo que conduce a una prolongación del tiempo de reacción y aumento de los costos, la otra permite que con frecuencia, durante la reacción, la actividad del catalizador sea lenta después de que no haya velocidad de reacción suficiente. Por eso la transformación no es completa y el producto obtenido contiene impurezas, por ejemplo restos de compuesto iniciador.

45 Una tarea de la presente reacción consistió por tanto en poner a disposición un método para la alcoxilación de compuesto iniciadores, con mejor velocidad de reacción, mejor rendimiento, mejor estabilidad del catalizador y tiempo de inducción reducido.

50 Según la presente invención, esta tarea es lograda a través de un método para la producción de como mínimo un alcoxilato, ampliación del contacto de como mínimo un óxido de alquileo, elegido de entre el grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de deceno, con como mínimo un alcohol monofuncional lineal ó ramificado con 2 a 24 átomos, en presencia de como mínimo un compuesto bimetálico de cianuro de la fórmula general I:



donde

65 - M¹ es como mínimo un ión Metálico, elegido de entre el grupo compuesto por Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³ (sic), Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺,

ES 2 297 157 T3

- M^2 es como mínimo un ión Metálico, elegido de entre el grupo compuesto por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ,

5 - A y X son independientemente uno de otro un anión, elegido de entre el grupo compuesto por haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenfosfato, hidrogenfosfato ó hidrogencarbonato,

10 - L es un ligando miscible en agua, elegido de entre el grupo compuesto por alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias terciarias, ligandos con nitrógeno piridínico, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,

- k es un número quebrado ó entero mayor ó igual a cero, y

15 - P es un aditivo orgánico,

- a, b, c, d, g y n son elegidos de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto (I), donde c puede ser igual a 0,

20 - e es la cantidad moléculas de ligando, un número quebrado ó entero mayor a 0,

- f y h son independientemente uno de otro un número quebrado ó entero mayor a 0,

Donde la transformación ocurre a una temperatura de 130°C a 155°C.

25 Según la invención, la transformación de como mínimo un óxido de alquileo elegido de entre el grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de deceno con como mínimo un alcohol monofuncional lineal ó ramificado con 2 a 24 átomos de carbono, ocurre a una temperatura de 130°C a 155°C, preferiblemente de 140°C a 155°C, en particular preferiblemente de 140°C a 150°C.

30 La transformación total ocurre en el rango mencionado de temperatura. Esto conduce a que se reduzca la fase de inducción comparada con la forma convencional de operar a temperaturas más bajas y se mejore la duración del catalizador. A temperaturas superiores al rango de temperatura mencionado, puede ocurrir, en particular durante la etoxilación, un empeoramiento de la actividad del catalizador durante la reacción. Con ello las transformaciones ocurren con rendimientos más altos y se obtienen productos con reducida proporción de alcohol residual, así como de compuestos alcoxilados con bajo grado de alcoxilación. Además, para un mismo grado de alcoxilación del producto, sorprendentemente también baja el contenido de alcohol residual, cuando se aumenta la temperatura de reacción sobre al menos 130°C, preferiblemente al menos 140°C.

40 Además, puede conducirse la transformación a temperatura más constante ó con un perfil de temperatura definido, por ejemplo una temperatura ascendente durante la transformación, con lo cual se trabaja en un rango de temperatura definido previamente.

45 En principio, durante el período de inducción la temperatura es elegible libremente. Sin embargo, ella puede estar en el rango de 130°C a 155°C durante este período. Se entiende por período de inducción que la reacción de alcoxilación, después de que entren en contacto el óxido de alquileo con el alcohol monofuncional lineal ó ramificado con 2 a 24 átomos de carbono en presencia de como mínimo un compuesto bimetalico de cianuro, no comienza de inmediato sino que es retardada por un cierto tiempo. Este período de inducción se manifiesta por ejemplo porque luego de la dosificación de una pequeña cantidad de óxido de alquileo se origina en el reactor una cierta presión la cual permanece constante por un cierto tiempo, y al final del período de inducción cae rápidamente. Después de la caída de presión, se inicia la reacción y puede hacerse la adición ulterior del óxido de alquileo.

55 En una forma preferida de realización del método según la invención, en primer lugar se presuriza el reactor con un gas inerte y a continuación se añade el como mínimo un óxido de alquileo. Esta forma de operar tiene la ventaja de que, en particular cuando el óxido de alquileo es óxido de etileno, la concentración del óxido de etileno en la fase gaseosa puede ser tenida tan baja que se reduce su descomposición en fase gaseosa, y en particular puede evitarse en forma considerable.

60 Para el método según la invención puede por ejemplo primero que todo llenarse la cámara del reactor con una suspensión de alcohol y catalizador de CBM. A continuación puede activarse el catalizador, por ejemplo mediante separación del agua, por ejemplo calentando ó haciendo vacío en la cámara del reactor.

65 Después se calienta la mezcla de reacción en forma más ventajosa a la temperatura de reacción y se ajusta una presión inicial de nitrógeno. En el curso posterior del método, se dosifica por ejemplo una cantidad de arranque de óxido de etileno. Luego del inicio de la reacción se dosifica óxido de etileno adicional, se agita la mezcla de reacción hasta que todo el óxido de etileno ha reaccionado. La mezcla de reacción puede ser, en dado caso, ulteriormente removida.

ES 2 297 157 T3

En una forma preferida de operar, además del (como mínimo) un óxido de alquileo se añade gas inerte. En el marco de la presente invención son gases inertes adecuados, por ejemplo nitrógeno, CO₂, ó gases nobles como argón ó mezclas de ellos, preferiblemente nitrógeno.

5 La presión parcial del gas inerte se eleva durante la transformación de 0 a 20 bar, preferiblemente de 0 a 10 bar, en particular de 0 a 6 bar, en la etoxilación de 1,5 a 20 bar, preferiblemente de 1,5 a 10 bar, en particular de 1,5 a 6 bar.

La presión del como mínimo un óxido de alquileo asciende durante la transformación de 0 a 10 bar, preferiblemente de 0 a 6 bar, en particular de 0 a 3 bar.

10

Según la invención, la presión cambia durante la reacción. En el inicio de la reacción la presión cae algo inicialmente. Sin embargo esto depende de la velocidad de dosificación del óxido de alquileo. Cuando está presente un gas inerte, se comprime este con un nivel creciente de llenado del reactor y como mínimo su presión parcial aumenta.

15 En el marco de una forma de operar de la presente invención se prefiere que la suma de las presiones parciales del gas inerte y el óxido de alquileo, en particular la suma de las presiones parciales del gas inerte y el óxido de etileno, durante la fase de inducción esté entre 0 y 20 bar, por ejemplo de 0 a 10 bar, en particular de 1,5 a 6,0 bar, preferiblemente de 1,5 a 5,0 bar, en forma particular preferiblemente de 1,5 a 3,0 bar.

20 En otra forma de operar, la presente invención se refiere a un método en el que la transformación ocurre en el rango de temperatura definido arriba y durante la fase de inducción, la suma de las presiones parciales del gas inerte y el óxido de alquileo, en particular la suma de las presiones parciales del gas inerte y el óxido de etileno está en 1,5 a 6,0 bar.

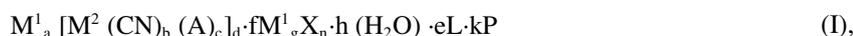
25 En el método según la presente invención se usa como mínimo un óxido de alquileo elegido de entre el grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de deceno, preferiblemente elegido de entre el grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

30 En una forma de operar preferida, la presente invención se refiere a un método donde el óxido de alquileo es óxido de etileno. Sin embargo según la invención es igualmente posible que el óxido de alquileo sea óxido de propileno.

35 Por razones de seguridad, debe evitarse una concentración superior al 40%, preferiblemente superior al 50% de óxido de etileno en la fase gaseosa del reactor, porque a altas concentración de óxidos de etileno puede ocurrir su descomposición y con ello un sobrecalentamiento ó explosión del reactor. En particular por eso en el marco de la presente invención, el óxido de etileno se mezcla con un gas inerte.

40 En el marco de la presente invención además del, como mínimo, un óxido de alquileo se añade un óxido de alquileo adicional. Preferiblemente puede añadirse un óxido de alquileo adicional elegido de entre el grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de deceno. En el marco de la presente invención, se usan preferiblemente óxido de propileno y óxido de etileno con menos del 50% en masa de un óxido de alquileo adicional, preferiblemente con menos del 25%, en particular menos del 5%, preferiblemente en particular menos del 1%. Además se prefiere el empleo de óxido de etileno u óxido de propileno sin adición de otros óxidos de alquileo.

45 El método según la invención para la producción de un alcoxilato, se lleva a cabo en presencia de un compuesto bimetálico de cianuro de la fórmula general I, como catalizador:



50

donde

55 - M¹ es como mínimo un ión Metálico, elegido de entre el grupo compuesto por Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³ (sic), Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺,

- M² es como mínimo un ion Metálico, elegido de entre el grupo compuesto por Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

60 - A y X son independientemente uno de otro un anión, elegido de entre el grupo compuesto por haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato ó hidrogenocarbonato,

65 - L es un ligando miscible en agua, elegido de entre el grupo compuesto por alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos con nitrógeno piridínico, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,

- k es un número quebrado ó entero mayor ó igual a cero, y

ES 2 297 157 T3

- P es un aditivo orgánico,

- a, b, c, d, g y n son elegidos de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto (I), donde c puede ser igual a 0,

- e es la cantidad de moléculas de ligando, un número quebrado ó entero mayor a 0,

- f y h son independientemente uno de otro un número quebrado ó entero mayor a 0.

Como aditivo orgánico P están poliéter, poliéster, policarbonato, éster de poli alquilenglicolsorbitano, éter de poliaquilenglicolglícido, poliacrilamida, ácido poli (acrilamid-co-acrílico), ácido poliacrílico, ácido poli (acrilamid co-maleico), poliacrilonitrilo, polialquilacrilato, polialquilmecrilato, polivinilmetiléter, poliviniletiléter, polivinilacetato, polivinilalcohol, poli-N-vinilpirrolidona, ácido poli(N-vinilpirrolidona-co-acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), ácido poli(acrílico-co-estiro), oxazolinpolímero, polialquilenimina, copolímero de ácido maleico y de anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetato, compuestos iónicos con actividad superficial y tensioactivos, ácido biliar ó sus sales, éster ó amidas, éster de ácido carboxílico con alcoholes polivalentes y glicósidos.

Estos catalizadores pueden ser cristalinos ó amorfos. En el caso que k sea igual a cero, se prefieren compuestos bimetalicos de cianuro cristalinos. En el caso en que k sea mayor que cero, se prefieren tanto catalizadores cristalinos, como también parcialmente cristalinos ó sustancialmente amorfos.

Existen diferentes opciones preferidas de catalizadores. Una versión preferida son los catalizadores de la fórmula I, en la cual k es mayor a 0. El catalizador preferido contiene entonces como mínimo un compuesto bimetalico de cianuro, como mínimo un ligando orgánico y como mínimo un aditivo orgánico P.

Para otra versión preferida k es igual a cero, opcionalmente e es también igual a cero y X es exclusivamente un carboxilato, preferiblemente formiato, acetato y propionato. En WO 99/16775 se describen catalizadores semejantes. En ésta versión se prefieren catalizadores cristalinos de cianuro bimetalico. Además, se prefieren catalizador bimetalicos de cianuro como se describe en WO 00/74845, los cuales son cristalinos y en forma de láminas.

En una versión preferida la presente invención se refiere a un método en el cual el compuesto de cianuro bimetalico usado como catalizador, es cristalino.

La producción de los catalizadores modificados ocurre mediante la unión de una solución de sal metálica con una solución de cianometalato, la cual puede contener opcionalmente tanto un ligando orgánico L así como también un aditivo orgánico P. A continuación se añaden el ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico. En una versión preferida de producción del catalizador, se produce ante todo una fase inactiva de cianuro bimetalico y ésta es a continuación transformada en una fase activa de cianuro bimetalico, mediante recristalización, como se describe en PCT/EP01/01893.

En otra versión preferida de catalizadores, f, e y k son diferentes a cero. Se trata de catalizadores bimetalicos de cianuro, los que contienen un ligando orgánico miscible en agua (en general en cantidades de 0,5% en peso a 30% en peso) y un aditivo orgánico (en general en cantidades de 5% en peso a 80% en peso), como se describe en WO 98/06312. Los catalizadores podrían ser producidos bajo fuerte agitación (24.000 rpm con Turrax) ó bajo agitación como se describe en la US 5.158.922.

En particular, para el compuesto bimetalico de cianuro como catalizador para la alcoxilación, son apropiados el zinc, cobalto ó hierro, ó dos de ellos. Por ejemplo, es particularmente adecuado el azul de Berlín.

Preferiblemente se usan compuesto CBM cristalinos. En una forma preferida de operar se usa como catalizador un compuesto CBM cristalino del tipo Zn-Co, el cual contiene acetato de zinc como componente metálico adicional. Tal compuesto cristaliza en estructura monoclinica y tiene tendencia a formar láminas.

En principio podrían producirse como catalizador, compuestos adecuados de CBM en todas las formas conocidas por los expertos. Por ejemplo, podrían producirse los compuestos CBM mediante precipitación directa (método de humedad incipiente) a través de la producción de una fase de precursor y a continuación recristalización.

Los compuestos CBM podrían ser usados como polvo, pasta ó suspensión ó ser prensados hasta una pieza moldeada, ser presentados en piezas moldeadas, espuma ó similares, ó ser aplicados en piezas moldeadas, espuma ó similares.

La concentración de catalizador usada para la alcoxilación, referida a la composición cuantitativa final, típicamente es menor a 2.000 ppm (es decir mg de catalizador por kg de producto), preferiblemente menor a 1.000 ppm, en particular menor a 500 ppm, particularmente preferido menor a 100 ppm, por ejemplo menor a 50 ppm ó menor a 35 ppm, en particular preferiblemente menor a 25 ppm.

En una forma preferida de operar, la presente invención se refiere a un método en el cual se usa el compuesto de cianuro bimetalico en una cantidad de 100 ppm ó menos, referido a la composición cuantitativa final.

ES 2 297 157 T3

En otra forma de operar, la presente invención se refiere a un método, en el cual se cumplen como mínimo una de las siguientes características:

(1) M^1 es elegido de entre el grupo Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;

(2) M^2 es elegido de entre el grupo Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ,

o particularmente preferido, un método donde M^1 es Zn^{2+} , y M^2 es Co^{3+} .

Como compuesto iniciador son usados, según la invención, alcoholes ramificados con 2 a 24 átomos de carbono.

Alcoholes adecuados, los cuales son ramificados, tienen el grupo hidróxido, por ejemplo en posición 2-, 3- ó 4-. El resto del alquilo puede ser lineal ó nuevamente ramificado y llevar por ejemplo sustituyentes etilo ó metilo.

Por ejemplo los alcoholes más adecuados son 2-Decanol, 2-Dodecanol, 2-Tetradecanol, 2-Hexadecanol, obtenibles respectivamente mediante la adición de agua a una α -Olefina, (6-Etil)-2-nonanol, obtenible mediante transformación de 2-Etilhexanol con acetona y a continuación hidrogenación, (7-Etil)-3-decanol por ejemplo (3-metil-6-etil)-2-nonanol, obtenible mediante transformación de 2-Etilhexanol con metiletilcetona y a continuación hidrogenación, 2-hexadecanol por ejemplo 2-Octadecanol, obtenible mediante transformación de aldehído C13/C15 con acetona, 3-Nonadecanol por ejemplo (3-metil)-2-octadecanol, (3-metil)-2-hexadecanol, 3-heptadecanol, obtenible mediante transformación de aldehído C13/C15 con metiletilcetona. Los productos de transformación a base de aldehído C13/C15 están en mezcla técnica ramificados en posición alfa en aproximadamente 40 - 50%.

Ejemplos de otros alcoholes más adecuados son alcanos lineales C_{12-14} con un grupo hidroxilo, en una posición que no es terminal, a lo largo de la cadena ó bien mezclas de ellos (por ejemplo alcohol Softanol[®] de Nippen Shokubai ó alcohol Tergitol[®] de Dow).

Como compuesto iniciador podría usarse en el método según la invención, en particular alcoholes lineales monofuncionales con ramificación sencilla ó múltiple con 6 a 18 átomos de carbono, preferiblemente alcoholes con 8 a 15 átomos de carbono, en particular con 10 a 15 átomos de carbono como por ejemplo tridecanol ó propilheptanol ó mezclas de alcoholes de 13 átomos de carbono y 15 átomos de carbono.

En particular, son alcoholes adecuados según la invención octanol, 2-etilhexanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, 2-butiloctanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol, iso-undecanol, iso-dodecanol, iso-tridecanol, iso-tetradecanol, iso-pentadecanol, preferido iso-decanol, 2-propilheptanol, tridecanol, iso-tridecanol ó mezclas de alcoholes de 13 átomos de carbono hasta 15 átomos de carbono.

Por eso, la presente invención se refiere también a una forma preferida de operar un método en el cual el compuesto iniciador es un alcohol monofuncional lineal ó ramificado con 8 a 15 átomos de carbono.

Como ejemplo, con los alcoholes usados como compuesto iniciador según la invención, puede tratarse de alcoholes Guerbet, en particular etilhexanol, propilheptanol, butiloctanol. Por eso la presente invención se refiere también a una forma de operar particularmente preferida de un método donde el compuesto iniciador es un alcohol Guerbet.

En los alcoholes usados como compuesto iniciador según la invención, también puede tratarse de mezcla de diferentes isómeros. Por ejemplo, puede obtenerse propilheptanol a partir de valeraldehído mediante condensación aldólica seguida de hidrogenación. La producción de valeraldehído y de los isómeros correspondientes ocurre por hidroformilación de buteno, como por ejemplo se describe en US 4.287.370; Beilstein E IV 1 32 68. Enciclopedia de Química Industrial de Ullman 5ª edición volumen A1, páginas 323 y 328. La subsiguiente condensación aldólica es descrita por ejemplo en U.S. 5.434.313 y Römpf, Chemie Lexikon, 9ª edición, entrada "Adición aldólica", página 91. La hidrogenación de los productos de condensación aldólica sigue las condiciones generales de hidrogenación.

En una forma preferida de operar, la presente invención se refiere a un método donde el compuesto iniciador es 2-propilheptanol ó una mezcla de sus isómeros. Por una mezcla de isómeros de 2-propilheptanol se entiende, en el marco de la presente inscripción, la mezcla de 2-propilheptanol con alcoholes alifáticos primarios de la misma fórmula condensada. Se prefieren estos compuestos, los cuales se originan como supproductos de la producción de 2-propilheptanol.

Puede producirse 2-propilheptanol mediante condensación de 1-pentanol (como mezcla de los correspondientes 1-metilbutanoles) en presencia de KOH a altas temperaturas, ver por ejemplo Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Además se destacan Römpf, Chemie Lexikon, 9ª edición, editorial Georg Thieme Stuttgart, y las citas allí mencionadas así como Tetrahedron, Vol 23, páginas 1723 a 1733.

También están alcoholes secundarios ó mezclas adecuadas. Por ejemplo, estas podrían obtenerse mediante la adición de cetonas a aldehídos, seguido de hidrogenación como se describe en DE-A 100 35 617. Por ello se prefieren metilcetonas como acetona, metiletilcetona ó metil isobutilcetona. También se prefieren productos de oxidación de la parafina, los cuales se originan por ejemplo mediante la oxidación de Bashkirov. Aquí se prefieren productos de mezclas de parafina de 11 a 16 átomos de carbono, en particular productos de mezclas de parafina de 12 a 14 átomos

ES 2 297 157 T3

de carbono. También son alcoholes adecuados por ejemplo alcoholes secundarios, los cuales se obtienen mediante adición de agua a una olefina ó mediante oxidación por radicales u otra oxidación de olefinas.

- Preferiblemente, en el método de la invención se añade la mezcla de óxido de alquileo en tal cantidad, que el grado de alcoxilación obtenido está por ejemplo en el rango de 2 a 20, preferiblemente en el rango de 2,5 a 14, en particular preferiblemente en el rango de 3 a 6.

Ejemplo

- 10 Ejemplo de producción

Catalizador

- 15 En una marmita con un volumen de 30 litros, dotada con un agitador, un tubo sumergido para la dosificación, sonda de pH y sonda de luz dispersa, se colocaron 1.600 g de ácido hexacianocobáltico en agua (contenido de cobalto 9 g/l) y se calentaron bajo agitación a 50°C. A continuación se añadieron en el plazo de 15 minutos 9224 g de solución acuosa de dihidrato de acetato de zinc (contenido de zinc, 2,6% en peso), el cual estaba también calentado a 50°C, agitando con un trabajo de agitación de 4 W/l.

- 20 Se añadieron a esta suspensión de precipitado 351 g de Pluronic® PE (BASF AG) y se agitó la mezcla por 10 minutos adicionales.

- A continuación se dosificaron, en el plazo de 5 minutos, otros 3.690 g de solución acuosa de dihidrato de acetato de zinc (contenido de zinc, 2,6% en peso), bajo agitación con una energía de agitación de 1 W/l.

- 25 Se agitó la suspensión por dos horas más. En este tiempo el valor de pH bajó de 4,02 a 3,27 y luego permaneció constante. La suspensión de precipitado así obtenida fue a continuación separada por filtración, y lavada sobre el filtro con un volumen agua de 6 veces el de la torta.

- 30 Se secó la torta del filtro húmedo, y se dispersó por medio de molino de rotor de rendija en tridecanol® N. La suspensión así obtenida tenía un contenido de cianuro multimetálico de 5% en peso.

Ejemplo de comparación 1

- 35 *Comportamiento de iniciación*

- Se desecaron 316 g (2,0 Mol) de 2-Propil-1-heptanol (mezcla de isómeros de 87% 2-propil-1-heptanol, 11% 2-propil-4-metil-1-hexanol-, menos de 1% 2-propil-5-metil-1-hexanol-) y 35 ppm de catalizador bimetálico de cianuro a una temperatura de 100°C y cerca de 20 mbar durante dos horas en un autoclave a presión 2-1; a continuación fueron enjuagados tres veces con nitrógeno y luego fueron calentados a la temperatura deseada. Una vez se alcanzó la temperatura fueron dosificados en su totalidad 30 g de óxido de etileno. Se definió el tiempo (tiempo de inducción) desde el comienzo de la dosificación hasta el comienzo de la reacción. El comienzo de la reacción es perceptible por el desarrollo asociado de calor y consiguiente aumento de la temperatura de la mezcla de reacción.

45	Temperatura	Tiempo de inducción
	100°C	No iniciada
	120°C	20 min
50	140°C	5 min
	160°C	5 min

- 55 Ejemplo de comparación 2

(2-propilheptanol + 8 OE a 160°C)

- 60 Se desecaron 316 g (2,0 Mol) de 2-Propil-1-heptanol (mezcla de isómeros de 87% 2-propil-1-heptanol, 11% 2-propil-4-metil-1-hexanol, menos de 1% de 2-propil-5-metil-1-hexanol) y 35 ppm de catalizador bimetálico de cianuro (referidas al producto) a una temperatura de 100°C y cerca de 20 mbar durante dos horas en un autoclave a presión; a continuación fueron enjuagados tres veces con nitrógeno y luego fueron calentados a 160°C. Una vez se alcanzó la temperatura se debió dosificar bajo agitación en su totalidad 704 (16 mol) g de óxido de etileno. Después de la adición de 572 g de óxido de etileno no hubo ninguna reacción suficientemente evidente (escasa disminución de la presión, escaso desarrollo de calor).

ES 2 297 157 T3

Ejemplo de comparación 3

(2-propilheptanol + 1,2 OP + 6 OE a 160°C)

5 Se desecaron 316 g (2,0 Mol) de 2-Propil-1-heptanol y 35 ppm de catalizador bimetálico de cianuro (referidas al producto) a una temperatura de 100°C y cerca de 20 mbar durante dos horas en un autoclave a presión; a continuación fueron enjuagados tres veces con nitrógeno y luego fueron calentados a 160°C. Una vez se alcanzó la temperatura se debió dosificar bajo agitación en su totalidad 140 g (2,4 mol) de óxido de propileno a 160°C. Después de terminar la dosificación de óxido de propileno, se agitó por 15 minutos más a 160°C. Luego se debió dosificar 528 g (12 mol) de óxido de etileno. Después de la adición de 572 g de óxido de etileno no hubo ninguna reacción suficientemente evidente (escasa disminución de la presión, escaso desarrollo de calor).

Ejemplo 1

15 *(2-propilheptanol + 8 OE a 140°C)*

Se desecaron 316 g (2,0 Mol) de 2-Propil-1-heptanol (mezcla de isómeros de 87% 2-propil-1-heptanol, 11% 2-propil-4-metil-1-hexanol, menos de 1% de 2-propil-5-metil-1-hexanol) y 35 ppm de catalizador bimetálico de cianuro (referidas al producto) a una temperatura de 100°C y cerca de 20 mbar durante dos horas en un autoclave a presión; a continuación fueron enjuagados tres veces con nitrógeno y luego fueron calentados a 140°C. Una vez se alcanzó la temperatura se debió dosificar bajo agitación en su totalidad 704 g (16 mol) de óxido de etileno a 140°C. Después de terminar la dosificación de óxido de etileno, se agitó por 1 hora más a 140°C, se enfrió luego a 80°C, se enjuagó tres veces con nitrógeno, se hizo vacío luego mediante desgasificación a 20 mbar y se vació el reactor. No se filtró el producto de reacción y correspondía al producto deseado.

Ejemplo 2

(2-propilheptanol puro + 1,2 OP + 6 OE a 140°C)

30 Se desecaron 316 g (2,0 Mol) de 2-Propil-1-heptanol y 35 ppm de catalizador bimetálico de cianuro (referidas al producto) a una temperatura de 100°C y cerca de 20 mbar durante dos horas en un autoclave a presión; a continuación fueron enjuagados tres veces con nitrógeno y luego fueron calentados a 140°C. Una vez se alcanzó la temperatura se debió dosificar bajo agitación en su totalidad 140 g (2,4 mol) de óxido de propileno a 140°C. Después de terminar la dosificación de óxido de propileno, se agitó por 15 minutos más a 140°C y se comenzó entonces con la dosificación de la totalidad de 528 g (12,0 mol) de óxido de etileno. Después de terminar la dosificación de óxido de etileno, se agitó por 1 hora más a 140°C, se enfrió luego a 80°C, se enjuagó tres veces con nitrógeno, se hizo vacío luego mediante desgasificación a 20 mbar y se vació el reactor. No se filtró el producto de reacción y correspondía al producto deseado.

Ejemplo 3

40 *(2-propilheptanol + 1,2 OP + 6 OE a 140°C y máximo 2,0 bar de presión de OE)*

Se desecaron 316 g (2,0 Mol) de 2-Propil-1-heptanol y 35 ppm de catalizador bimetálico de cianuro (referidas al producto) a una temperatura de 100°C y cerca de 20 mbar durante dos horas en un autoclave a presión; a continuación fueron enjuagados tres veces con nitrógeno y luego fueron calentados a 140°C. Una vez se alcanzó la temperatura se debió dosificar bajo agitación en su totalidad 140 g (2,4 mol) de óxido de propileno a 140°C. Después de terminar la dosificación de óxido de propileno, se agitó por 15 minutos más a 140°C.

Después se ajustó una presión total de 2,0 bar de nitrógeno (absoluta) a 140°C y se comenzó entonces con la dosificación de la totalidad de 528 g (12,0 mol) de óxido de etileno a una presión total de máximo 4,0 bar (absoluta, 140°C). Después de terminar la dosificación de óxido de etileno, se agitó por 1 hora más a 140°C, se enfrió luego a 80°C, se enjuagó tres veces con nitrógeno, se hizo vacío luego mediante desgasificación a 20 mbar y se vació el reactor. No se filtró el producto de reacción y correspondía al producto deseado.

Ejemplo 4

(2-propilheptanol + 8 OE a 150°C y 2,25 bar de presión de OE)

60 Se desecaron 316 g (2,0 Mol) de 2-Propil-1-heptanol y 35 ppm de catalizador bimetálico de cianuro (referidas al producto) a una temperatura de 100°C y cerca de 20 mbar durante dos horas en un autoclave a presión; a continuación fueron enjuagados tres veces con nitrógeno y luego se ajustó a una presión total de 2,25 bar de nitrógeno (absoluta) a 150°C. Una vez se alcanzó la temperatura se dosificó bajo agitación en su totalidad 704 g (16 mol) de óxido de etileno a una presión total de máximo 4,5 bar (absoluta a 150°C). Después de terminar la dosificación de óxido de etileno, se agitó por 1 hora más a 150°C, se enfrió luego a 80°C, se enjuagó tres veces con nitrógeno, se hizo vacío luego mediante desgasificación a 20 mbar y se vació el reactor. No se filtró el producto de reacción y correspondía al producto deseado.

ES 2 297 157 T3

Ejemplo 5

(2-propilheptanol + 0,8 OP)

5 Se desecaron 316 g (2,0 Mol) de 2-Propil-1-heptanol (mezcla de isómeros de 87% 2-propil-1-heptanol, 11% 2-propil-4-metil-1-hexanol, menos de 1% de 2-propil-5-metil-1-hexanol) y 35 ppm de catalizador bimetálico de cianuro (referidas al producto) a una temperatura de 100°C y cerca de 20 mbar durante dos horas en un autoclave a presión; a continuación fueron enjuagados tres veces con nitrógeno y luego fueron calentados a 140°C. Una vez se alcanzó la temperatura se debió dosificar bajo agitación en su totalidad 93 g (1,6 mol) de óxido de propileno a 140°C. Después
10 de terminar la dosificación de óxido de propileno, se agitó por 15 minutos más a 140°C, se enjuagó tres veces con nitrógeno, se hizo vacío luego mediante desgasificación a 20 mbar, luego se enfrió luego a 80°C, y se vació el reactor.

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 28,6%

15 Ejemplo 6

(2-propilheptanol + 1,0 OP)

Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,0 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y
20 se trabajó a una temperatura de reacción de 140°C.

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 24,2%

Ejemplo 7

25

(2-propilheptanol + 1,2 OP)

Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,4 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y
se trabajó a una temperatura de reacción de 160°C.

30

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 20,0%

Ejemplo 8

35 *(2-propilheptanol + 1,20 OP)*

Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,4 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y
se trabajó a una temperatura de reacción de 140°C.

40

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 19,9%

Ejemplo 9

45 *(2-propilheptanol + 1,23 OP)*

Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,46 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y
se trabajó a una temperatura de reacción de 120°C.

50

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 20,8%

Ejemplo 10

(2-propilheptanol + 1,28 OP)

55 Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,56 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y se trabajó a una temperatura de reacción de 140°C.

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 17,7%

60 Ejemplo 11

(2-propilheptanol + 1,30 OP)

65 Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,6 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y se trabajó a una temperatura de reacción de 140°C.

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 17,6%

ES 2 297 157 T3

Ejemplo 12

(2-propilheptanol + 1,40 OP)

5 Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,8 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y se trabajó a una temperatura de reacción de 140°C.

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 15,8%

10 Ejemplo 13

(2-propilheptanol + 1,44 OP)

15 Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,88 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y se trabajó a una temperatura de reacción de 140°C.

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 14,8%

Ejemplo 14

20

(2-propilheptanol + 1,51 OP)

Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 3,02 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y se trabajó a una temperatura de reacción de 120°C.

25

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 15,0%

Ejemplo 15

30

(2-propilheptanol + 1,63 OP)

Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 3,26 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y se trabajó a una temperatura de reacción de 160°C.

35

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 10,1%

Ejemplo 16

40

(2-propilheptanol + 1,71 OP)

Fue ejecutado como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 3,42 mol de óxido de propileno en vez de 1,6 mol y se trabajó a una temperatura de reacción de 120°C.

45

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol): 10,7%

50

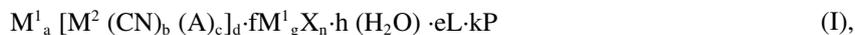
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de como mínimo un alcoxilato, incluido el poner en contacto como mínimo un óxido de alquileo elegido de entre el grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y óxido de deceno con como mínimo un alcohol monofuncional lineal ó ramificado, con 2 a 24 átomos de carbono, en presencia de como mínimo un compuesto de cianuro bimetálico de la fórmula general (I)



donde

- M^1 es como mínimo un ión Metálico, elegido de entre el grupo compuesto por Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ,
- M^2 es como mínimo un ión Metálico, elegido de entre el grupo compuesto por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}
- A y X son independientemente uno de otro un anión, elegido de entre el grupo compuesto por haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato ó hidrogenocarbonato,
- L es un ligando miscible en agua, elegido de entre el grupo compuesto por alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos con nitrógeno piridínico, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,
- k es un número quebrado ó entero mayor ó igual a cero, y
- P es un aditivo orgánico,
- a, b, c, d, g y n son elegidos de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto (I), donde c puede ser igual a 0,
- e es la cantidad de moléculas de ligando, un número quebrado ó entero mayor a 0,
- f y h son independientemente uno de otro un número quebrado ó entero mayor a 0,

caracterizado porque la transformación ocurre a una temperatura de 130°C a 155°C.

2. Método según la reivindicación 1 **caracterizado** porque como mínimo se cumple una de las siguientes propiedades

(1) M^1 es elegido de entre el grupo Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;

(2) M^2 es elegido de entre el grupo Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .

3. Método según una de las reivindicaciones 1 ó 2 **caracterizado** porque M^1 es Zn^{2+} y M^2 es Co^{3+} .

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque como mínimo un óxido de alquileo es óxido de etileno u óxido de propileno.

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque el alcohol es un alcohol Guerbet.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque el alcohol es 2-propilheptanol ó una mezcla de isómeros del mismo.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado** porque durante la fase de inducción la suma de la presión parcial de gas inerte y la presión parcial del óxido de alquileo está de 1,5 bar a 6,0 bar.