

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 MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2003 E 03725100 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **02.12.2015 EP 1542954**

54

Título: **Producción de alcoxilatos en base a óxido de etileno y 2-propilheptanol en presencia de un gas inerte**

30

Prioridad:

18.09.2002 DE 10243362

45

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

21.03.2016

73

Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72

Inventor/es:

**WULFF, CHRISTIAN;
STÖSSER, MICHAEL;
GROSCH, GEORG HEINRICH;
BALDENIUS, KAI-UWE y
BOHRES, EDWARD**

74

Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 297 157 T5

DESCRIPCIÓN

Producción de alcoxilatos en base a óxido de etileno y 2-propilheptanol en presencia de un gas inerte

La presente invención hace referencia a un método para la producción de al menos un alcoxilato, el cual comprende la puesta en contacto de óxido de etileno con 2-propilheptanol o una mezcla de isómeros del mismo, en presencia de al menos un compuesto de cianuro bimetálico, donde la reacción ocurre a temperaturas desde 130 ° C hasta 155 ° C, y se agrega un gas inerte, donde la presión parcial del gas inerte durante la reacción asciende de 1,5 a 20 bar.

Por las publicaciones es conocido el hecho de que pueden emplearse compuestos de cianuro bimetálico (compuestos de CBM) como catalizadores para la reacción de moléculas iniciadoras con hidrógeno activo y óxidos de alquileo, por ejemplo en una reacción de polimerización. Por ejemplo, en las solicitudes EP-A 0 892 002, EP-A 0 862 977 y 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.

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 solicitud WO 01/04183 se describe por ejemplo un método para la etoxilación de compuestos iniciadores que tienen la función hidróxido, el cual es realizado en presencia de un compuesto bimetálico como catalizador.

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.

La solicitud WO 94/11330 hace referencia al alcoxilato del 2-propilheptanol y su empleo. Dentro de los alcoxilatos, el 2-propilheptanol se presenta como catalizador, 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. Según los ejemplos, se emplea 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 el comportamiento ante la espuma y el 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. La solicitud WO 94/11331 hace referencia al uso de alcoxilatos de esa clase.

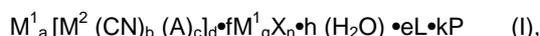
La solicitud US 2.508.036 hace referencia igualmente al empleo de 2-n-propilheptanoletoxilatos, los cuales contienen de 5 a 15 moles de óxido de etileno, como humectante en solución acuosa. Se describe que el producto podría ser usado como tensoactivo en detergentes.

La solicitud DE-A-102 18 754, así como la solicitud DE-A-102 18 753, se refieren al uso de mezclas de alcianoalcoxilato C₁₀, en particular al uso de mezclas de etanoalcoxilato, mezclas de tales alcianoalcoxilato C₁₀ y el método para su producción. En la solicitud DE-A-102 18 752 se describen 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 o la limpieza de textiles.

Para la alcoxilación, en particular para la etoxilación, de compuestos iniciadores en presencia de compuestos de cianuro bimetálico, se presentan 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 al aumento de los costes, 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 reacción no es completa y el producto obtenido contiene impurezas, por ejemplo restos de compuesto iniciador.

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.

Según la presente invención, esta tarea se logra a través de un método para la producción de al menos un alcoxilato, el cual comprende la puesta en contacto de óxido de etileno con 2-propilheptanol o una mezcla de isómeros del mismo, en presencia de al menos un compuesto de cianuro bimetálico de la fórmula general I:



donde

- M^1 es al menos un ión metálico, elegido de entre el grupo compuesto por Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^3 (sic), Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , $Qo2+$, 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+} ,

5 - 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, independientemente uno de otro, son un anión, elegido de entre el grupo compuesto por haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogensulfato, 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 o entero mayor o igual a cero, y

- P es un aditivo orgánico,

15 - 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 moléculas de ligando, un número quebrado o entero mayor a 0,

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

donde la reacción ocurre a una temperatura de 130°C a 155°C y se agrega un gas inerte, donde la presión parcial del gas inerte durante la reacción asciende de 1,5 a 20 bar.

20 Según la invención, la reacción de al menos un óxido de etileno con 2-propilheptanol o con una mezcla de isómeros del mismo tiene lugar a una temperatura de 130°C a 155°C, preferentemente de 140°C a 155°C, de forma especialmente preferente de 140°C a 150°C.

25 La reacción total ocurre en el rango de temperatura mencionado. Esto conduce a que se reduzca la fase de inducción comparada con la forma convencional de operar a temperaturas más bajas y a que se mejore la duración del catalizador. A temperaturas superiores al rango de temperatura mencionado, en particular durante la etoxilación, puede producirse un empeoramiento de la actividad del catalizador durante la reacción. Con ello, las reacciones tienen lugar 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 se reduce también el contenido de alcohol residual cuando se aumenta la temperatura de reacción a por lo menos 130 ° C, preferentemente al menos a 140 ° C.

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

35 En principio, durante el período de inducción la temperatura puede seleccionarse libremente. Sin embargo, la misma 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 entran en contacto el óxido de etileno con el 2-propilheptanol o con una mezcla de isómeros del mismo y el compuesto bimetálico 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 etileno se origina en el reactor una cierta presión que permanece constante por un cierto tiempo, y al final del período de inducción desciende rápidamente. Después de la caída de presión, se inicia la reacción y puede efectuarse la adición ulterior del óxido de etileno.

40 En una forma preferente de realización del método según la invención, en primer lugar se presuriza el reactor con un gas inerte y a continuación se añade al menos un óxido de etileno. Esta forma de proceder tiene la ventaja de que la concentración del óxido de etileno en la fase gaseosa puede ser mantenida tan baja que se reduce su descomposición en fase gaseosa, y en particular puede evitarse en forma considerable.

45 Para el método según la invención, en primer lugar, puede llenarse por ejemplo 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 o haciendo vacío en la cámara del reactor.

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 inicial 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, en caso necesario, puede ser reutilizada posteriormente.

5 Junto con el óxido de etileno se agrega un gas inerte. En el marco de la presente invención son gases inertes adecuados, por ejemplo nitrógeno, CO₂, o gases nobles como argón o mezclas de ellos, preferentemente nitrógeno.

La presión parcial del gas inerte durante la reacción asciende de 1,5 a 20 bar, preferentemente de 1,5 a 10 bar, en particular de 1,5 a 6 bar.

10 La presión del óxido de etileno durante la reacción asciende de 0 a 10 bar, preferentemente de 0 a 6 bar, en particular de 0 a 3 bar.

15 Según la invención, la presión cambia durante la reacción. En el inicio de la reacción la presión desciende un poco al inicio. Sin embargo, esto depende de la velocidad de dosificación del óxido de alquileno. Cuando está presente un gas inerte, éste se comprime con un nivel creciente de llenado del reactor y como mínimo su presión parcial aumenta.

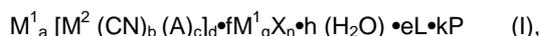
En el marco de un modo de realización de la presente invención se prefiere que la suma de las presiones parciales del gas inerte y el óxido de etileno durante la fase de inducción se ubique entre 0 y 20 bar, por ejemplo entre 0 y 10 bar, en particular entre 1,5 y 6,0 bar, preferentemente entre 1,5 y 5,0 bar, en forma particularmente preferentemente entre 1,5 y 3,0 bar.

20 En otro modo de realización, la presente invención se refiere a un método en el que la reacción se produce en el rango de temperatura definido más arriba y durante la fase de inducción, la suma de las presiones parciales del gas inerte y el óxido de etileno, en particular la suma de las presiones parciales del gas inerte y el óxido de etileno, se ubica entre 1,5 y 6,0 bar.

En el método acorde a la invención se utiliza óxido de etileno.

25 Por razones de seguridad, debe evitarse una concentración superior al 40 %, preferentemente 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 o explosión del reactor. Por ese motivo, en el marco de la presente invención, el óxido de etileno se mezcla con un gas inerte.

30 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:



donde

35 - 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 al menos un ion metálico, elegido de entre el grupo compuesto por Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺,

40 - A y X, independientemente uno de otro, son 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 o entero mayor o igual a cero, y

45 - 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 o entero mayor a 0,

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

- 5 Como aditivo orgánico P puede mencionarse el poliéter, poliéster, policarbonato, éster de poli alquilenglicolsorbitano, éter de poliaquilenglicolglidilo, poliacrilamida, ácido poli (acrilamid- co-acrílico), ácido poliacrílico, ácido poli (acrilamid co-maleico), poliacrilonitrilo, polialquilacrilato, polialquilmetacrilato, 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
10 anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetato, compuestos iónicos con actividad superficial y tensioactivos, ácido biliar o sus sales, éster o amidas, éster de ácido carboxílico con alcoholes polivalentes y glicósidos.

Estos catalizadores pueden ser cristalinos o 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.

- 15 Existen diferentes opciones preferentes de catalizadores. Una versión preferente 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 preferente k es igual a cero, opcionalmente e es también igual a cero y X es exclusivamente un carboxilato, preferentemente formiato, acetato y propionato. En la solicitud WO 99/16775 se describen catalizadores semejantes. En esta versión se prefieren catalizadores cristalinos de cianuro bimetalico. Además, se prefieren catalizadores bimetalicos de cianuro tales como se describen en la solicitud WO 00/74845, los cuales son cristalinos y en forma de láminas.
20

En una versión preferente, la presente invención hace referencia a un método en donde el compuesto de cianuro bimetalico usado como catalizador es cristalino.

- 25 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 preferente 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 la solicitud PCT/EP01/01893.
30

En otra versión preferente de catalizadores, f, e y k son diferentes a cero. Se trata de catalizadores bimetalicos de cianuro 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), tal como se describe en la solicitud WO 98/06312. Los catalizadores podrían ser producidos bajo fuerte agitación (24.000 rpm con Turrax) o bajo agitación, como se describe en la solicitud US 5.158.922.
35

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

- Preferentemente se usan compuestos CBM cristalinos. En una forma preferente de proceder 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.
40

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 o suspensión o ser prensados hasta formar una pieza moldeada, ser presentados en piezas moldeadas, espuma o similares, o ser aplicados en piezas moldeadas, espuma o similares.
45

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), preferentemente menor a 1.000 ppm, en particular menor a 500 ppm, de forma particularmente preferente menor a 100 ppm, por ejemplo menor a 50 ppm ó menor a 35 ppm, en particular preferentemente menor a 25 ppm.
50

En una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere a un método en el cual se usa el compuesto de cianuro bimetálico en una cantidad de 100 ppm o menos, referido a la composición cuantitativa final.

En otras formas de ejecución, la presente invención se refiere a un método, en el cual se cumplen como mínimo una de las siguientes características:

5 (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 de forma particularmente preferente, un método donde M^1 es Zn^{2+} , y M^2 es Co^{3+} .

De acuerdo con la invención, como compuesto iniciador se utiliza 2-propilheptanol o una mezcla de isómeros del mismo.

10 Los alcoholes usados como compuesto iniciador según la invención, también pueden consistir en una 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 se describe por ejemplo en la solicitud US 4.287.370; en Beilstein E IV 1 32 68. Enciclopedia de Química Industrial de Ullman 5ª edición volumen A1, páginas 323 y 328. La subsiguiente
15 condensación aldólica es descrita por ejemplo en la solicitud U.S. 5.434.313 y en Römpp, Chemie Lexikon, 9ª edición, entrada "Adición aldólica", página 91. La hidrogenación de los productos de condensación aldólica sigue las condiciones generales de hidrogenación.

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,
20 los cuales se originan como supproductos de la producción de 2-propilheptanol.

Además, 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 Römpp, Chemie Lexikon, 9ª edición, editorial Georg Thieme Stuttgart, y las citas allí mencionadas, así como Tetrahedron, Vol 23, páginas 1723 a 1733.

25 Preferentemente, en el método de la invención se añade el óxido de etileno en tal cantidad, que el grado de alcoxilación obtenido está por ejemplo en el rango de 2 a 20, preferentemente en el rango de 2,5 a 14, en particular preferentemente en el rango de 3 a 6.

EJEMPLOS

Ejemplo de producción: catalizador

30 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.

35 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.

40 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 de agua de 6 veces el de la torta.

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: Comportamiento de iniciación

- 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% 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.

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

Ejemplo de comparación 2: (2-propilheptanol + 8 OE a 160 ° C)

- 10 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
15 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 de comparación 3: (2-propilheptanol + 1,2 OP + 6 OE a 160 ° C)

- 20 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).

25 Ejemplo 1: (2-propilheptanol + 8 OE a 140 ° C)

- 30 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)

- 35 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
40 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: (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)

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.

Ejemplo 5: (2-propilheptanol + 0,8 OP) (no acorde a la invención)

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 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-1): 28,6 %

Ejemplo 6: (2-propilheptanol + 1,0 OP) (no acorde a la invención)

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

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 24,2 %

Ejemplo 7: (2-propilheptanol + 1,2 OP) (no acorde a la invención)

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

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 20,0 %

Ejemplo 8: (2-propilheptanol + 1,20 OP) (no acorde a la invención)

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

Contenido de alcohol residual (2-propilheptano-1): 19,8 %

Ejemplo 9: (2-propilheptanol + 1,23 OP) (no acorde a la invención)

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

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 20,8 %

Ejemplo 10: (2-propilheptanol + 1,28 OP) (no acorde a la invención)

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

5 Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 17,7 %

Ejemplo 11: (2-propilheptanol + 1,30 OP) (no acorde a la invención)

Se procedió como en el Ejemplo 5. Sin embargo, se añadió 2,6 mol de óxido de propileno en lugar de 1,6 mol y se trabajó a una temperatura de reacción de 140 ° C.

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 17,6 %

10 **Ejemplo 12: (2-propilheptanol + 1,40 OP)** (no acorde a la invención)

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

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 15,8 %

Ejemplo 13: (2-propilheptanol + 1,44 OP) (no acorde a la invención)

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

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 14,8 %

Ejemplo 14: (2-propilheptanol + 1,51 OP) (no acorde a la invención)

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

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 15,0 %

Ejemplo 15: (2-propilheptanol + 1,63 OP) (no acorde a la invención)

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

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

Ejemplo 16: (2-propilheptanol + 1,71 OP) (no acorde a la invención)

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

Contenido de alcohol residual (2-propilheptanol-1): 10,7 %

30

REIVINDICACIONES

1. Método para producir al menos un alcoxilato, el cual comprende la puesta en contacto de óxido de etileno, con 2-propilheptanol o con una mezcla de isómeros del mismo, en presencia de al menos un compuesto de cianuro bimetalico de la fórmula general (I)



donde

- M^1 es al menos 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+} ,

10 - 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, independientemente uno de otro, son 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,

15 - 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 o entero mayor o igual a cero, y

- P es un aditivo orgánico,

20 - 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 o entero mayor a 0,

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

25 caracterizado porque la reacción ocurre a una temperatura de 130 ° C a 155 ° C y se agrega un gas inerte, donde la presión parcial del gase inerte durante la reacción asciende de 1,5 a 20 bar.

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+} .

30 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 durante la fase de inducción la suma de la presión parcial de gas inerte y la presión parcial del óxido de alquileno se ubica entre 1,5 bar y 6,0 bar.