

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 339**

51 Int. Cl.:
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09713787 .1**
96 Fecha de presentación: **26.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2257519**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2010**

54 Título: **MÉTODO PARA PREPARAR (MET) ACRILATOS DE MEZCLAS DE ALCOHOL DE C10.**

30 Prioridad:
27.02.2008 EP 08102070

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
MEISENBURG, Uwe;
HÖFER, Frank;
SCHWALM, Reinhold;
GRUBER, Nick y
KARRER, Lothar

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

ES 2 369 339 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

Método para preparar (met)acrilatos de mezclas de alcohol de C₁₀

5 La presente invención se refiere a un método para la preparación discontinua de (met)acrilatos de mezclas de alcohol de C₁₀ mediante esterificación de ácido (met)acrílico con una mezcla de isómeros de alcoholes de C₁₀ de 2-propilheptanol como isómero principal y de al menos uno de los alcoholes C₁₀ 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropilheptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol.

10 En este documento, el término ácido (met)acrílico representa de manera abreviada ácido metacrílico y/o ácido acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico representan ésteres de ácido metacrílico y/o ésteres de ácido acrílico o (met)acrilato representa metacrilato y/o acrilato.

La mezcla de isómeros de alcoholes de C₁₀ se compone de 2-propilheptanol como isómero principal y de al menos uno de los alcoholes de C₁₀ 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropilheptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol, en cuyo caso estos compuestos en lo sucesivo se denominan "isómeros de propilheptanol" para abreviar.

15 Los polímeros o copolímero preparados a base de (met)acrilatos den 2-propilheptanol e isómeros de propilheptanol son de gran significancia industrial en forma de dispersiones poliméricas. Encuentran aplicación, por ejemplo, como pegamentos, sustancias para pinturas o materiales auxiliares de textil, cuero y papel.

20 La memoria de solicitud de patente japonesa JP 05-070403 revela la transesterificación de metacrilato de metilo con 2-propilheptanol en una reacción de 14 horas en presencia de ácido para-toluenosulfónico como catalizador. El producto de transesterificación se usa para preparar pegamentos sensibles a la presión.

En la memoria de solicitud de patente japonesa JP 05-070404 se describe tanto la transesterificación de metacrilato de metilo con 2-propilheptanol para formar metacrilato de 2-propilheptilo como también la esterificación de ácido metacrílico con 2-propilheptanol. Los productos se emplean como plastificantes en resinas curables con UV.

25 La memoria de solicitud de patente japonesa JP 04-230239 describe la preparación de ésteres decílicos de ácido acrílico de alcoholes con 10 átomos de carbono, los cuales contienen 2-propilheptanol como componente principal. La esterificación puede efectuarse mediante reacción de ácido acrílico y, por ejemplo, la mezcla cruda de isómeros de 2-propilheptanol, en presencia de un catalizador ácido y un inhibidor de polimerización.

30 De la DE 102 46 869 A1 se conoce un método para la preparación continua de ésteres de ácido (met)acrílico mediante esterificación catalizada de modo ácido de ácido (met)acrílico, en cuyo caso preferiblemente se emplean para la esterificación alcoholes que contienen 6 a 12 átomos de carbono.

Los métodos divulgados en DE 196 04 253 A1 y DE 196 04 267 A1 son asimismo la preparación continua de ésteres de ácido (met)acrílico mediante esterificación catalizada de modo ácido de ácido (met)acrílico. Sin embargo, para la esterificación se emplean alcanoles con 1 a 8 átomos de carbono.

35 De la DE 100 36 879 A1 se conoce un método continuo para la preparación de ésteres del ácido (met)acrílico mediante esterificación del ácido (met)acrílico con alcanoles de C₆-C₁₀.

La preparación discontinua de ésteres de ácido (met)acrílico por esterificación se describe en WO 02/055472 A1. Se describe la esterificación de ácido (met)acrílico con alcoholes mono- o polihídricos superiores, alcoholes de poliéter o alcoholes de poliéster. Los ésteres superiores del ácido (met)acrílico que se obtienen por este proceso y preferentemente tienen un peso molecular de > 200 g/mol no pueden ser purificados por destilación.

40 La literatura antes mencionada revela exclusivamente (met)acrilatos de 2-propilheptanol como el componente alcohol de C₁₀; no se describen las mezclas de isómeros de 2-propilheptanol. Además, los procesos son esencialmente procesos para la preparación continua de los (met)acrilatos.

45 De la memoria de solicitud de patente alemana DE 10 2007 001 540 A1 se conocen mezclas de ésteres de C₁₀/C₆ a base de 2-propilheptanol, en cuyo caso se trata por consiguiente de una mezcla de ésteres de un ácido di- o tricarbóxico, alifático o aromático con un componente de alcohol de C₁₀ de 2-propilheptanol y de ésteres de un ácido di- o tricarbóxico, alifático o aromático, con un componente de alcohol de C₆ compuesto de n-hexanol.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en suministrar un proceso más, alternativo, para la producción de (met)acrilatos de mezclas de alcohol de C₁₀, que contiene principalmente (met)acrilato de 2-

propilheptilo como isómero principal, con el cual se obtienen los (met)acrilatos de mezclas de alcoholes de C₁₀ con altos rendimientos y con purezas altas. Además, deben resultar productos con bajos índices de color.

El objeto de la invención se logra mediante un proceso para la producción discontinua de (met)acrilatos de mezclas de alcohol de C₁₀, haciendo reaccionar ácido (met)acrílico con una mezcla isomérica de alcoholes de C₁₀ compuesta de 2-propilheptanol como isómero principal y al menos uno de los alcoholes de C₁₀ 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropilheptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol, en presencia de al menos un catalizador ácido y al menos un inhibidor de polimerización y en presencia de un solvente que forma un azeótropo con agua, se destila el azeótropo y se condensa, en cuyo caso el condensado se divide en una fase acuosa y una fase orgánica, en cuyo caso

- 5 a) la esterificación se realiza en un reactor con evaporador de recirculación y
- b) en presencia de un solventes y
- 10 c) el producto crudo se purifica mediante destilación de purificación que va a continuación.

Según el proceso de la invención se emplea una mezcla de alcoholes de C₁₀ que contiene 2-propilheptanol como isómero principal. En el contexto de la presente invención, por el término isómero principal se entiende un contenido de 2-propilheptanol de hasta 100 % en peso, respecto del peso total de la mezcla de alcohol de C₁₀. El contenido de 2-propilheptanol e general es de al menos 50 % en peso, preferentemente 60 a 98 % en peso y particularmente preferible 80 a 95 % en peso, principalmente 85 a 95 % en peso, cada uno respecto del peso total de la mezcla de alcohol de C₁₀.

Además de 2-propilheptanol como isómero principal, la mezcla de alcoholes de C₁₀ contiene además en calidad de isómero principal al menos uno de los alcoholes de C₁₀ 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropilheptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. Para abreviar, estos compuestos se denominan en lo sucesivo "isómero de propilheptanol". En la mezcla de alcoholes de C₁₀ es posible la presencia de otros isómeros del componente 2-propilheptanol, por ejemplo que se originan de aquellos alcoholes isómeros de 2-propilheptanol como 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metilheptanol y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol, pero están contenidos solo en trazas, si llegaren a estar.

Para la preparación de 2-propilheptanol e isómeros de propilheptanol se hace referencia en este sitio a la memoria de solicitud de patente alemana DE 10 2007 001 540 A1 y a la bibliografía citada allí.

Mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden, por ejemplo, tales compuestas de 60 a 98 % en peso de 2-propilheptanol, 1 a 15 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol, 0,01 a 20 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 a 24 % en peso de 2-isopropilheptanol, en cuyo caso la suma de las porciones de los componentes individuales no sobrepasa el 100 % en peso. De manera preferida, las porciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

Otras mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprende, por ejemplo, aquellas compuestas de 75 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 2 a 15 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol, 1 a 20 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol, 0,1 a 4 % en peso de 2-isopropilheptanol, 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-5-metilhexanol, en cuyo caso la suma de las fracciones de los componentes individuales no sobrepasa 100 % en peso.

Mezclas preferidas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden aquellas con 85 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 5 a 12 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol, 0,1 a 2 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 a 1 % en peso de 2-Isopropilheptanol, en cuyo caso la suma de las fracciones de los componentes individuales no sobrepasa el 100 % en peso. Preferiblemente, las fracciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

Mezclas preferidas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden además aquellas compuestas de 80 a 92 % en peso de 2-propilheptanol, 6 a 12 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol, 5 a 13 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol, 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropilheptanol, 0,1 a 1 % en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y 0,1 a 1 % en peso de 2-isopropil-5-metilhexanol, en cuyo caso la suma de las fracciones de los componentes individuales no sobrepasa el 100 % en peso. Preferiblemente, las fracciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

La composición de los (met)acrilatos de mezclas de alcohol de C₁₀ que se preparan según el proceso de la invención corresponde prácticamente a la composición de las mezclas isoméricas de propilheptanol usadas para su preparación durante la esterificación.

Las mezclas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol pueden contener además como impurezas en trazas, dependiendo del método de preparación, n-pentanol, 2-metilbutanol y/o 3-metilbutanol. Los contenidos de estos alcoholes se encuentran en general, respectivamente, en máximo 0,5 % en peso, respecto del peso total de la mezcla de alcohol de C₁₀.

- 5 El proceso de invención es ventajoso ya que se logran un alto grado de esterificación y altos rendimientos. Además, no ocurre una formación esencial de polímeros durante la esterificación o el procesamiento, y el producto final es incoloro en gran medida.

El agua que se origina durante la esterificación, que forma un azeótropo con el solvente, se descarga y se condensa por una columna colocada en el reactor.

- 10 El condensado producido (azeótropo) se divide en una fase acuosa que se descarga y se procesa ventajosamente (re-extracción del ácido contenido) y una fase de solvente que se reintroduce como reflujo a la columna y opcionalmente, de manera parcial, al reactor y/o vaporizador, tal como se describe en las DE 199 41 136 A1 y DE 100 63 175 A1.

- 15 Se realiza una re-extracción del ácido (met)acrílico contenido preferiblemente con el solvente usado como agente de extracción, por ejemplo con ciclohexano a una temperatura entre 10 y 40 °C y una proporción entre la fase acuosa y el agente de extracción de 1 : 5 - 30, preferible de 1 : 10 - 20. El ácido contenido en el agente de extracción puede conducirse directamente a la esterificación.

Después de finalizada la esterificación, la mezcla caliente de reacción se enfría rápidamente y se diluye opcionalmente con solvente.

- 20 A continuación se separa el solvente del éster objetivo.

Finalmente, el producto crudo que contiene el éster objetivo se purifica por destilación de modo que se obtiene un producto con índice de color particularmente bajo.

El proceso de la presente invención consiste esencialmente en las siguientes etapas:

1) Esterificación

- 25 El aparato para la esterificación consiste en un reactor con un evaporador de recirculación y una columna de destilación unida con condensador y un recipiente para la separación de las fases.

- 30 El reactor puede ser, por ejemplo, un reactor con calentamiento por chaqueta (doble pared) y/o serpentines calefactores internos. Se da preferencia el uso de un reactor con intercambiador de calor externo y circulación natural o forzada (empleando una bomba). En el caso de circulación natural, la corriente de recirculación se lleva a cabo sin auxiliares mecánicos.

Los evaporadores de circulación adecuados son conocidos para el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en R. Billet, Verdampfertechnik [Tecnología de evaporadores], editorial HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 53. Los ejemplos de los evaporadores de circulación son intercambiadores de calor de haces tubulares, intercambiadores de calor de placas, etcétera.

- 35 Obviamente, en el circuito también pueden estar presentes varios intercambiadores de calor.

- 40 La columna de destilación es de un diseño conocido y presenta los elementos internos usuales. Como elementos internos se consideran en teoría todos los elementos internos comunes, por ejemplo bandejas, empaques o rellenos estructurados y/o rellenos aleatorios. Entre las bandejas se prefieren las bandejas de casquete de burbujeo, bandejas de tamiz, bandejas de válvula, bandejas de Thormann y/o bandejas de flujo doble; entre los rellenos aleatorios, se prefieren aquellos con anillos, hélices, rellenos tipo silla o trenzas.

Regularmente son suficientes de 5 a 20 platos teóricos.

El condensador y el recipiente de separación son de diseño convencional.

- 45 El ácido (met)acrílico y la mezcla de alcohol de C₁₀ que contiene 2-propilheptanol como isómero principal, se emplean regularmente en cantidades equivalentes pero también puede usarse ácido (met)acrílico en defecto o en exceso.

Tanto el ácido (met)acrílico como también el éster de ácido (met)acrílico son compuestos capaces de polimerizarse. Por lo tanto, ya en el paso de proceso de la esterificación debe prestarse atención a una inhibición suficiente de la polimerización. Más abajo se revelan los inhibidores de polimerización adecuados. Entre los estabilizadores de polimerización allí mencionados, para la esterificación es adecuado principalmente el cloruro de cobre (II).

- 5 Preferentemente se establece un exceso de ácido (met)acrílico por grupo hidroxilo a esterificarse (equivalente) de 5 - 100 mol%, preferible 5 - 50 mol% y particularmente preferible 5 - 10 mol%.

10 Como catalizadores de esterificación se consideran los ácidos minerales y ácidos sulfónicos usuales, preferentemente ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido alquilsulfónico (por ejemplo ácido metanosulfónico, ácido trifluorometansulfónico) y ácidos arilsulfónicos (por ejemplo ácido benceno-, p-tolueno- o dodecibencenosulfónico) o mezclas de los mismos pero también son concebibles intercambiadores iónicos ácidos o zeolitas.

Particularmente se prefieren ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico o mezclas de los mismos.

Regularmente se emplean en una cantidad de 0,1 - 5 % en peso respecto de la mezcla de esterificación, preferible 0,5 - 5 y particularmente preferible 1 - 4 % en peso.

- 15 Si se requiere, el catalizador de esterificación puede retirarse de la mezcla de reacción con ayuda de un intercambiador iónico. En tal caso, el intercambiador iónico puede adicionarse directamente a la mezcla de reacción y filtrarse después o la mezcla de reacción puede hacerse pasar a través de un lecho de intercambiador iónico.

Se prefiere dejar el catalizador de esterificación en la mezcla de reacción.

20 Como solvente para la separación azeotrópica del agua de reacción son adecuados ante todo hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o mezclas de los mismos.

Preferentemente se emplean n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno o xileno. Particularmente se prefieren ciclohexano, metilciclohexano y tolueno.

La mezcla empleada es, por ejemplo, de 10 - 200 % en peso, preferentemente 20 - 100 % en peso, particularmente preferible 30 - 100 % en peso respecto de la suma de ácido (met)acrílico y la mezcla de alcohol de C10.

- 25 La temperatura de reacción se encuentra en general en 60 - 140 °C, preferentemente 70 - 110 °C, muy particularmente preferible en 75 - 100 °C. La temperatura inicial se encuentra generalmente por debajo de 100 °C, preferible por debajo de 90 °C y particularmente preferible por debajo de 80 °C. Regularmente la temperatura final de la esterificación está alrededor de 5 - 30 °C más arriba que la temperatura inicial. La temperatura de la esterificación puede determinarse y regularse variando la concentración del solvente en la mezcla de reacción, tal como se describe en DE 199 41 136 A1 y DE 100 63 175 A1.

30 La esterificación puede realizarse a presión ambiente pero también a sobrepresión o a presión reducida, preferentemente se opera a presión normal.

El tiempo de reacción es regularmente de 30 minutos a 10 horas, preferentemente 1 - 6 y particularmente preferible 2 - 4 horas.

- 35 La adición de los reactantes, ácido (met)acrílico y mezcla de alcoholes de C10, la cual contiene 2-propilheptanol como isómero principal, así como de los demás componentes como solvente, inhibidor de polimerización (mezcla) y catalizador puede efectuarse de cualquier manera.

40 En una forma preferida de realización el solvente y la mezcla de alcoholes de C10 se cargan en el reactor al menos parcialmente, preferible totalmente, y se calientan. Tan pronto se pone en operación la circulación, los componentes residuales de ácido (met)acrílico, inhibidor de polimerización (mezcla) y catalizador pueden dosificarse juntos o separados uno de otro. La dosificación se efectúa regularmente en el transcurso de 0,5 - 5 horas de manera continua o por porciones.

El ácido (met)acrílico que puede emplearse no está restringido y en caso de ácido (met)acrílico crudo, por ejemplo, puede tener los siguientes componentes:

- | | | |
|----|----------------------|---------------------|
| 45 | Ácido (met) acrílico | 90 - 99,9 % en peso |
| | Ácido acético | 0,05 - 3 % en peso |
| | Ácido propiónico | 0,01 - 1 % en peso |

	Ácido diacrílico	0,01 - 5 % en peso
	Agua	0,05 - 5 % en peso
	Aldehídos	0,01 - 0,3 % en peso
	Inhibidores	0,01 - 0,1 % en peso
5	Ácido (anhídrido) maleico	0,001 - 0,5 % en peso

El ácido (met)acrílico crudo que se emplea se estabiliza generalmente con 100 - 600 ppm, preferible con 200 – 500 ppm de uno de los mencionados abajo inhibidores de polimerización, preferible fenotiazina o éter monometílico de hidroquinona u otros estabilizantes que hacen posible una estabilización comparable.

Obviamente, también puede emplearse ácido (met)acrílico puro con la siguiente pureza, por ejemplo:

10	Ácido (met)acrílico	99,7 - 99,99 % en peso
	Ácido acético	50 - 1000 ppm en peso
	Ácido propiónico	10 - 500 ppm en peso
	Ácido diacrílico	10 - 500 ppm en peso
	Agua	50 - 1000 ppm en peso
15	Aldehídos	1 - 500 ppm en peso
	Inhibidores	1 - 300 ppm en peso
	Ácido (anhídrido) maleico	1 - 200 ppm en peso

20 El ácido (met)acrílico puro empleado se estabiliza regularmente con 100 - 400 ppm, preferible con 200 – 300 ppm de uno de los inhibidores de polimerización abajo mencionados, preferiblemente fenotiazina o éter monometílico de hidroquinona u otros estabilizantes que hacen posible una estabilización comparable.

El agua que se forma durante la reacción se elimina de la mezcla de reacción de manera continua por la columna unida al reactor como azeótropo con el solvente y se condensa, en cuyo caso el condensado se divide en una fase acuosa y una fase orgánica.

25 La fase acuosa del condensado que regularmente contiene 0,1 -10 % en peso de ácido (met)acrílico se separa y se descarga. De manera ventajosa, el ácido (met)acrílico allí contenido puede extraerse con un agente de extracción, por ejemplo con ciclohexano, a una temperatura entre 10 y 40 °C y una proporción entre la fase acuosa y el agente de extracción de 1 : 5 - 30, preferible de 1 : 10 - 20, y se reintroduce a la esterificación.

30 La fase orgánica puede recircularse a la columna total o parcialmente como reflujo y el residuo opcionalmente en exceso puede re-introducirse al reactor. Opcionalmente, en el caso de usar circulación natural, una parte de esta fase puede introducirse al intercambiador de calor del sistema de circulación del reactor para apoyar la circulación natural, preferiblemente al menos 10 % en peso de la fase orgánica, particularmente preferible al menos 15 % en peso y muy particularmente preferible al menos 20 % en peso.

35 Una variante ventajosa consiste en que la fase orgánica (fase de solvente) se conduce a un recipiente de depósito y en que desde este recipiente se retira la cantidad de solvente necesaria en cada caso para mantener el reflujo, para introducir en el evaporador de circulación, así como en calidad de solvente para reacción y extracción.

Para apoyar más la circulación puede hacerse conducir un gas inerte, preferible un gas que contenga nitrógeno, particularmente preferible aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire pobre), por ejemplo en cantidades de 0,1 - 1, preferible 0,2 - 0,8 y particularmente preferible 0,3 - 0,7 m³/m³h, respecto del volumen de la mezcla de reacción

40 El desarrollo de la esterificación puede seguirse supervisando la cantidad de agua que se descarga y/o la disminución en la concentración del ácido (met)acrílico en el reactor.

La reacción puede finalizarse tan pronto el 90 % de la cantidad teóricamente esperada se haya descargado mediante el solvente, preferible en al menos 95 % y particularmente preferible en al menos 98 %.

45 Después de finalizar la esterificación la mezcla de reacción se enfría de manera usual a una temperatura de 10 a 30 °C, opcionalmente se ajusta una concentración objetivo del éster de 60 – 80 % adicionando solvente.

2) Lavado preliminar y neutralización

La mezcla de reacción se trata opcionalmente en una aparato de lavado con agua o con una solución al 5 - 30 % en peso, preferible 5 - 20, particularmente preferible 5 - 15 % en peso, de sal común, cloruro de potasio, cloruro de amonio, sulfato de sodio o sulfato de aluminio, preferiblemente solución de sal común.

La proporción de cantidades de la mezcla de reacción : líquido de lavado es regularmente de 1 : 0,1 - 1, preferiblemente 1 : 0,2 - 0,8, particularmente preferible 1 : 0,3 - 0,7.

El lavado puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un recipiente con dispositivo para revolver o en otro aparato convencional, por ejemplo en una columna o en un aparato mezclador – sedimentador.

5 A nivel de proceso industrial, para un lavado en el método de acuerdo con la invención, pueden utilizarse todos los métodos y los aparatos para extracción y lavado conocidos por sí mismos, por ejemplo aquello que se describen en Ullmann's \square Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Capítulo: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus. Por ejemplo, estos pueden ser extracciones de una sola etapa o de múltiples etapas, preferiblemente de una etapa, así como aquellos en el modo de co-corriente o a contracorriente.

10 El lavado preliminar se emplea preferentemente cuando se usan (conjuntamente) sales metálicas, preferible cobre o sales de cobre como inhibidores.

15 La fase orgánica del lavado preliminar que todavía contiene cantidades pequeñas de catalizador y la cantidad principal de ácido (met)acrílico en exceso, puede neutralizarse con una solución acuosa al 5 - 25, preferible 5 - 20, particularmente preferible 5 - 15 % en peso de una base como, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidrocarbonato de sodio, hidrocarbonato de potasio, hidróxido de calcio, amoníaco acuoso o carbonato de potasio, a la que opcionalmente puede adicionarse 5 - 15 % en peso de sal común, cloruro de potasio, cloruro de amonio o sulfato de amonio; preferiblemente se neutraliza con hidróxido de sodio o con solución de hidróxido de sodio – sal común.

20 La adición de la base se efectúa de una manera que la temperatura en el aparato no se eleve por encima de 35 °C, preferiblemente que esté entre 20 y 35 °C y que el valor de pH sea de 10 - 14. La disipación del calor de neutralización se efectúa opcionalmente enfriando el recipiente con ayuda de serpentines enfriadores internos o por medio de enfriamiento con chaqueta.

La proporción de cantidad de la mezcla de reacción : líquido de neutralización es por lo regular de 1 : 0,1 - 1, preferible 1 : 0,2 - 0,8, particularmente preferible 1 : 0,3 - 0,7.

25 Con respecto al aparato es válido lo dicho arriba.

Opcionalmente, para eliminar trazas de base o de sal de la mezcla de reacción neutralizada puede ser ventajoso un lavado posterior, el cual puede llevarse a cabo de manera análoga que el lavado preliminar.

3) Destilación de solvente

30 La mezcla de reacción lavada se mezcla con una cantidad de estabilizante para el almacenamiento, preferentemente éter monometílico de hidroquinona, tal que, después de retirar el solvente, en el éster objetivo están contenidos 100 - 500, preferible 200 - 500 y particularmente preferible 200 - 400 ppm del estabilizante.

35 La separación por destilación de la cantidad principal de solvente se efectúa, por ejemplo, en un tanque con dispositivo para revolver con calentamiento de doble pared (chaqueta) y/o serpentines calefactores internos a presión reducida, por ejemplo a 20 – 700 mbar, preferible 30 a 500 y particularmente preferible 50 - 150 mbar y una temperatura de 40 - 80 °C.

Obviamente la destilación también puede efectuarse en un evaporador de película descendente o de capa delgada. Para esto, la mezcla de reacción se conduce a través del aparato, preferiblemente varias veces en el circuito, a presión reducida, por ejemplo a 20 – 700 mbar, preferible 30 a 500, particularmente preferible 50 - 150 mbar y a una temperatura de 40 - 80 °C.

40 De manera ventajosa, un gas inerte, preferible un gas que contiene oxígeno, particularmente preferible aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire pobre) puede introducirse al aparato de destilación, por ejemplo 0,1 - 1, preferible 0,2 - 0,8 y particularmente preferible 0,3 - 0,7 m³/m³h, respecto del volumen de la mezcla de reacción.

El contenido medio de la solución residual en el residuo después de la destilación está regularmente por debajo de 5 % en peso, preferible 0,5 - 5 % en peso.

45 El solvente retirado se condensa y preferiblemente vuelve a utilizarse.

4) Destilación para purificación

De acuerdo con la invención, en un paso más de destilación el éster objetivo se aísla como el producto de cabeza del pie de columna que resulta de la destilación del solvente, y se estabiliza con al menos uno de los inhibidores de polimerización abajo mencionados. De los estabilizadores allí mencionados son adecuados para la destilación de purificación principalmente éter monometílico de hidroquinona y fenotiazina.

- 5 La columna de rectificación que puede usarse para este paso de destilación es de un diseño conocido como, por ejemplo, columnas con cuerpos de relleno, columnas empacadas o columnas de bandejas y tiene elementos internos eficaces para la separación (por ejemplo bandejas de casquete de burbujeo, de tamiz o de flujo doble (dual-flow) o contiene lechos de relleno aleatorio o estructurado. Estos elementos internos usuales son tal como se han descrito en la etapa 1) (Esterificación) y tienen preferiblemente 10 a 20 platos teóricos. También se consideran evaporadores de capa delgada. Los evaporadores y condensadores también son de diseño convencional (véase Etapa 1, Esterificación).
- 10

El éster objetivo se obtiene preferiblemente a una temperatura de pie de columna de 100 - 140 °C, preferible de 110 - 130 °C y una presión de cabeza de 1 a 100 mbar, preferible de 1 a 50 mbar, particularmente preferible de 1 a 10 mbar y principalmente de 1 a 5 mbar.

- 15 Para la estabilización es posible asperger una solución de 0.05-0.5% de éter monometílico de hidroquinona u otro estabilizador para almacenamiento igualmente eficaz en el condensador, en cuyo caso la cantidad se selecciona de modo que el condensado tenga una concentración de estabilizador para el almacenamiento de 10-20 ppm. Una parte del condensado, preferentemente 10-20%, puede realimentarse a la columna como reflujo.

- 20 El éster objetivo obtenido que contiene 2-propilheptil(met)acrilato como isómero principal tiene, de manera correspondiente a un análisis por cromatografía de gases, una pureza de al menos 98,5 %, preferible de al menos 99,0 % y particularmente preferible de al menos 99,5 %.

El producto de pie de columna de la destilación para purificación, que consiste principalmente en el éster objetivo residual, productos de adición de Michael, estabilizante y polímeros, puede conducirse a una destilación de residuos y/o disociación de residuos.

- 25 Obviamente, también es posible combinar las unidades de destilación de la destilación (etapa 3) y la destilación de purificación. En este caso, el éster objetivo puro se descarga a través de una salida, preferible en forma gaseosa, en el área inferior de la columna, preferiblemente en la mitad inferior, particularmente preferible en el tercio inferior, se condensa y se estabiliza como se ha descrito arriba.

- 30 Los ésteres objetivo preparados de acuerdo con el proceso de la invención, los cuales contienen (met)acrilato de 2-propilheptilo, se distinguen por una alta pureza y un bajo índice de color APHA (determinado según DIN-ISO 6271). Preferiblemente, el índice de color APHA es inferior a 50, particularmente preferible inferior a 25 y particularmente preferible inferior a 10.

- 35 De manera sorprendente los (met)acrilatos de mezclas de alcoholes de C₁₀, que contienen 2-propilheptanol como isómero principal, pueden purificarse mediante destilación de purificación con el proceso de la invención, aunque se trate de acrilatos superiores, que no sean accesibles, o solo con dificultad, según las instrucciones conocidas.

El ácido (met)acrílico y el éster de ácido (met)acrílico de mezclas de alcoholes de C₁₀ son compuestos capaces de polimerizarse. Por lo tanto, en todos los pasos de proceso debe prestarse atención a una inhibición suficiente de la polimerización. Una polimerización indeseada es grave desde el punto de vista de la seguridad industrial debido a la gran cantidad de calor que se libera.

- 40 Por lo tanto, en el proceso de acuerdo con la invención, tanto la reacción de esterificación como también las separaciones térmicas se efectúan preferentemente en presencia de las cantidades usuales de inhibidores de polimerización que se conocen por sí mismos. Regularmente, respecto de los monómeros con saturación monoetilénica α , β , se utiliza por sustancia individual de 1 a 10 000 ppm, preferible de 10 a 5 000 ppm, particularmente preferible de 30 a 2 500 ppm y principalmente de 50 a 1 500 ppm de un estabilizador adecuado.

- 45 Estabilizadores adecuados pueden ser, por ejemplo, N-óxidos (radicales nitroxilo o N-oxilo; es decir compuestos que tienen al menos un grupo >N-O), como por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, 4,4',4"-tris(2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxil)-fosfito o 3-oxo-2,2,5,5-tetrametil-pirrolidina-N-oxil; fenoles mono- o polihídricos que opcionalmente tienen uno o varios grupos alquilo como, por ejemplo, alquilfenoles, por ejemplo o-, m- o p-cresol (metilfenol), 2-ter.-butilfenol, 4-ter.-butilfenol, 2,4-di-ter.-butilfenol, 2-metil-4-ter.-butilfenol, 2-ter.-butil-4-metilfenol, 2,6-ter.-butil-4-metilfenol, 4-ter.-butil-2,6-dimetilfenol o 6-ter.-butil-2,4-dimetilfenol; quinonas como, por ejemplo, hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, 2-metilhidroquinona o 2,5-diter.-butilhidroquinona; hidroxifenoles como, por ejemplo, pirocatecol (1,2-dihidroxibenceno) o benzoquinona; aminofenoles como, por
- 50

ejemplo, p-aminofenol; nitrosfenoles como, por ejemplo, p-nitrosfenol; alcoxfenoles como, por ejemplo, 2-metoxifenol (guaiacol, éter monometílico de pirocatecol), 2-etoxifenol, 2-isopropoxifenol, 4-metoxifenol (éter monometílico de hidroquinona), mono- o di-ter.-butil-4-metoxifenol; tocoferoles como, por ejemplo, α -tocoferol y 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxibenzofurano (2,2-dimetil-7-hidroxicumarán), aminas aromáticas como, por ejemplo, N,N-difenilamina o N-nitroso-difenilamina; fenilendiaminas como, por ejemplo, N,N'-dialquil-p-fenilendiamina, en cuyo caso los residuos de alquilo pueden ser iguales o diferentes y cada uno independientemente entre sí se compone de 1 a 4 átomos de carbono y pueden ser de cadena recta o ramificada como, por ejemplo, N,N'-dimetil-p-fenilendiamin o N,N'-dietil-fenilendiamina, hidroxilaminas como, por ejemplo, N,N-dietilhidroxilamina, iminas como, por ejemplo, metiletilimina o violeta de metileno, sulfonamidas como, por ejemplo, N-metil-4-toluensulfonamido o N-ter.-butil-4-toluensulfonamida, oximas como aldoximas, quetoximas o amidoximas como, por ejemplo, dietilquetoxima, metiletilqueetoxima o saliciladoxima, compuestos con contenido de fósforo como, por ejemplo, trifenilfosfina, trifenilfosfito, trietilfosfito, ácido hipofosforoso o ésteres alquílicos de los ácidos fosforosos; compuestos que contiene azufre como, por ejemplo difenilsulfuro o fenotiazina; sales de metal como sales de cobre o manganeso, cerio, níquel, cromo, por ejemplo cloruros, sulfatos, salicilatos, tosilatos, acrilatos o acetatos; como, por ejemplo, acetato de cobre, cloruro de cobre (II), salicilato de cobre, acetato de cerio (III) o etilhexanoato de cerio (III), o mezclas de los mismos.

Como inhibidor (mezcla) de polimerización se prefiere al menos un compuesto del grupo de hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, fenotiazina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, 2-ter.-butilfenol, 4-ter.-butilfenol, 2,4-di-ter.-butilfenol, 2-ter.-butil-4-metilfenol, 6-ter.-butil-2,4-dimetilfenol, 2,6-di-ter.-butil-4-metilfenol, 2-metil-4-ter.-butilfenol, ácido hipofosforoso, acetato de cobre, cloruro de cobre (II), salicilato de cobre y acetato de cerio (III).

Muy particularmente se prefiere usar fenotiazina y/o éter monometílico de hidroquinona (MEHQ) como inhibidor de polimerización.

El inhibidor de polimerización (o la mezcla) se emplea preferentemente como solución acuosa.

Para apoyar más la estabilización puede estar presente un gas con contenido de nitrógeno, preferible aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire pobre).

En el paso de proceso de la esterificación se dosifica el gas que contiene nitrógeno preferentemente en la sección de pie de columna de la columna y/o a un evaporador de recirculación.

Los (met)acrilatos preparados de acuerdo con la invención de mezclas de alcoholes de C₁₀, las cuales contienen 2-propilheptanol como isómero principal, encuentran aplicación, por ejemplo, como monómeros o comonómeros en la preparación de dispersiones, que se emplean como pegamentos, sustancias de recubrimiento o auxiliares de textil, cuero y papel.

Además, los (met)acrilatos de mezclas de alcoholes de C₁₀, las cuales contienen 2-propilheptanol como isómero principal, preparados según el proceso de la invención, encuentran aplicación como monómeros en polímeros, los cuales se emplean a su vez aditivos para aceites combustibles y lubricantes y principalmente como mejoradores de flujo en frío en aceites combustibles. Un uso de este tipo se revela, por ejemplo, en la solicitud europea con el número de referencia EP 06 124 356.4.

El siguiente ejemplo debe explicar las propiedades de la invención pero sin restringirla.

Si no se indica algo diferente, por ciento significa siempre porcentaje en peso y partes significan siempre partes en peso.

Ejemplo

En un aparato de esterificación (1 matraz de 1 litro, de 4 bocas con termómetro, condensador de reflujo y separador de agua) se realizó la esterificación de ácido acrílico con 2-propilheptanol. Inicialmente se cargaron 132 ml de ciclohexano, 94,8 g (0,6 mol) de 2-propilheptanol (contenía cerca de 88,3 % de 2-propilheptanol como isómero principal, como isómeros secundarios estaban contenidos cerca de 9,7 % de 4-metil-2-propilhexanol y cerca de 1,9 % de 5-metil-2-propilhexanol) y 1,5 ml de ácido hipofosforoso al 50 % y se revolvió por 2 horas a 60 °C. A continuación se adicionaron 3 ml de solución estabilizante (1,25 g de éter monometílico de hidroquinona (MEHQ) y 3,25 g de ácido hipofosforoso disuelto en 37,5 g de agua), 0,3 ml de solución de cloruro de cobre (II) al 20 % y 31,8 g (0,66 mol) de ácido acrílico (estabilizado con 200 ppm de MEHQ). La mezcla se calentó bajo atmósfera de aire y a una temperatura interna de 75 °C se adicionaron 2,4 ml de ácido metanosulfónico al 98 %. Después de hervir 2 horas bajo reflujo, durante las cuales el agua se retiraba de manera continua, se enfrió solución de reacción.

ES 2 369 339 T3

A la solución transparente resultante se adicionaron 60 ml de solución de cloruro de sodio al 7,5 %. Con 40 ml de una solución de hidróxido de sodio al 12,5 % se ajustó a un valor de pH de 13. Después de extraer agitando se separó la fase de ciclohexano, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se juntó con 24,5 g (200 ppm) de MEHQ. A continuación se retiró el solvente al vacío. Se obtuvo un líquido transparente.

- 5 Se obtuvo acrilato de 2-propilheptilo con un rendimiento de 124 g (97 %) y una pureza > 95 % así como un índice de color APHA de 11.

El producto crudo se purificó por medio de destilación, los parámetros y resultados de la destilación se recopilan en la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros y resultados de la destilación

Fracción	Rendimiento [g]	Temperatura de transición [°C]	Presión [mbar]	Índice de color APHA
Producto crudo	124,0	--	--	11
Fracción 1	30,8	81 -83	0,4 -0,5	--
Fracción 2	42,9	83 - 85	0,5	-
Fracción 3	35,5	85 - 86	0,5	-
Σ Fracciones 1 - 3	109,2	--	--	8

10

El éster objetivo acrilato de 2-propilheptilo se obtuvo con una pureza alta (> 99 %) y con un bajo índice de color APHA.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la producción discontinua de (met)acrilatos de mezclas de alcoholes de C₁₀, mediante la reacción de ácido (met)acrílico con una mezcla isomérica de alcoholes de C₁₀ compuesta de 2-propilheptanol como isómero principal y al menos uno de los alcoholes C₁₀ 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropilheptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol, en presencia de al menos un catalizador ácido y al menos un inhibidor de polimerización y en presencia de un solvente que forma un azeótropo con agua, el azeótropo se destila y se concentra, en cuyo caso el condensado se divide en una fase acuosa y una orgánica, caracterizado porque
- a) la esterificación se realiza en un reactor con evaporador de recirculación y
- 10 b) en presencia de un solvente, y
- c) porque el producto crudo se purifica a continuación mediante destilación para purificación.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de isómeros de alcoholes de C₁₀ se compone de 60 a 98 % en peso de 2-propilheptanol, 1 a 15 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol, 0,01 a 20 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 a 24 % en peso de 2-isopropilheptanol, en cuyo caso la suma de las fracciones de los componentes individuales no sobrepasa 100 % en peso.
- 20 3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de isómeros de alcoholes de C₁₀ se compone de 75 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 2 a 15 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol, 1 a 20 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol, 0,1 a 4 % en peso de 2-isopropilheptanol, 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-5-metilhexanol, en cuyo caso la suma de las fracciones de los componentes individuales no sobrepasa 100 % en peso.
4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la destilación para purificación se realiza a una temperatura de pie de columna de 100 - 140 °C y una presión de cabeza de 1 a 100 mbar.
5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la destilación para purificación se realiza a una temperatura de pie de columna de 110 - 130 °C y una presión de cabeza de 1 a 50 mbar.
- 25 6. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la destilación para purificación una parte del condensado se reintroduce a la columna como reflujo.
- 30 7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como inhibidor de polimerización (mezcla) se emplea al menos un compuesto del grupo de hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, fenotiazina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-óxido, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-óxido, 2-ter.-butilfenol, 4-ter.-butilfenol, 2,4-di-ter.-butilfenol, 2-ter.-butil-4-metilfenol, 6-ter.-butil-2,4-dimetilfenol, 2,6-di-ter.-butil-4-metilfenol, 2-metil-4-ter.-butilfenol, ácido hipofosforoso, acetato de cobre, cloruro de cobre (II), salicilato de cobre y acetato de cerio (III).