

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 378**

51 Int. Cl.:
C07C 51/235 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09777203 .2**
96 Fecha de presentación: **15.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2318351**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ÁCIDOS ARILPOLIGLICOLCARBOXÍLICOS MEDIANTE OXIDACIÓN DIRECTA.**

30 Prioridad:
08.08.2008 DE 102008037065

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

73 Titular/es:
**Clariant Finance (BVI) Limited
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:
**FRANKE, Oliver;
STANKOWIAK, Achim;
KUPFER, Rainer;
PRÜSSE, Ulf;
DECKER, Nadine y
VORLOP, Klaus-Dieter**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 378 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

Procedimiento para preparar ácidos arilpoliglicolcarboxílicos mediante oxidación directa.

5 Ácidos arilpoliglicolcarboxílicos (ácidos éter-carboxílicos), es decir, ácidos carboxílicos orgánicos que, junto a la función carboxilo, portan uno o varios puentes éter, o sus sales de metales alcalinos o de aminas, son conocidos como detergentes suaves con una elevada capacidad de dispersión de jabones cálcicos. Encuentran aplicación tanto en formulaciones detergentes y cosméticas como en aplicaciones técnicas tales como, p. ej., líquidos para el tratamiento de metales y lubricantes refrigerantes.

10 Los ácidos éter-carboxílicos se preparan, conforme al estado conocido de la técnica, mediante alquilación de arilpoliglicoles con derivados del ácido cloroacético (síntesis de éteres de Williamson) o a partir de los mismos productos de partida mediante oxidación con diferentes reactivos (oxígeno del aire, hipoclorito, clorito) bajo catálisis con diferentes catalizadores. La síntesis de éteres de Williamson representa ante todo, en virtud de la relación coste-efecto, el procedimiento técnicamente más habitual para la preparación de ácidos éter-carboxílicos, pero los productos preparados mediante este procedimiento poseen todavía defectos agravantes en relación con la manipulabilidad para el usuario tales como, por ejemplo, comportamiento de solubilidad, estado de agregado a bajas temperaturas y estabilidad al almacenamiento.

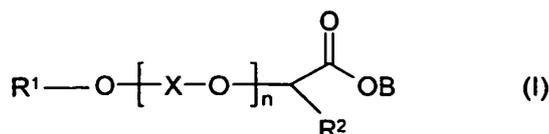
20 Estas deficiencias se han de atribuir, esencialmente, a componentes secundarios condicionados por el procedimiento. Así, a pesar del uso de excesos del correspondiente derivado de ácido acético, sólo se alcanzan conversiones de aprox. 70-85%, de modo que en el producto final quedan cantidades residuales de oxetilato y alcohol graso en el que se fundamenta el oxetilato. Además de ello, mediante el exceso del derivado de ácido cloroacético utilizado resultan metabolitos tales como, por ejemplo, ácido glicólico, ácido diglicólico y sus derivados que son una causa esencial del envejecimiento de los productos y que pueden provocar, eventualmente, problemas en el comportamiento de solubilidad.

30 Otro inconveniente de la síntesis de Williamson consiste en la elevada sollicitación de los productos de reacción por parte del cloruro sódico que, en disoluciones acuosas, representa una causa esencial para la corrosión por picaduras. Además, el cloruro sódico formado accede al agua residual de la reacción y constituye allí un problema para instalaciones de clarificación biológicas, dado que la sal común puede perjudicar el rendimiento de limpieza de este tipo de instalaciones.

35 La oxidación directa de oxetilatos de alcoholes en ácidos éter-carboxílicos se consigue con ayuda de catalizadores de platino tal como se describe, p. ej., en el documento US 3 342 858. El platino se puede utilizar tanto como suspensión como también aplicar sobre un material de soporte tal como carbono. La oxidación se lleva a cabo en disolución alcalina a una temperatura de 20 a 75°C y una presión máxima de 3 bar. El inconveniente de este procedimiento son las disoluciones muy diluidas (disoluciones acuosas al 3 a 12%), los tiempos de reacción parcialmente largos de hasta 24 horas y, ligado a ello, el escaso rendimiento espacio-tiempo. Desventajoso en el caso de los catalizadores de platino utilizados es asimismo las escasas selectividades; los rendimientos ascienden, después del tratamiento destilativo, sólo a aprox. 68 a 89%.

45 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se puede acceder, con un elevado rendimiento, a ácidos éter-carboxílicos y sus sales también mediante oxidación directa de arilpoliglicoles con oxígeno del aire u oxígeno puro por medio de catalizadores con contenido en oro.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula (I)



50 en donde significan

R¹ un grupo aromático con 6 a 200 átomos de carbono,

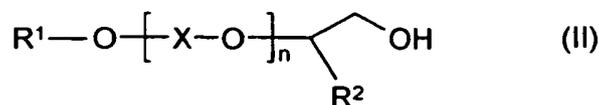
R² hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono, un radical alqueno insaturado una vez o varias veces, lineal o ramificado, con 2 a 22 átomos de carbono, o un radical arilo con 6 a 12 átomos de carbono,

X un radical alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,

n un número entre 0 y 100,

B un catión o hidrógeno

y/o de los correspondientes ácidos carboxílicos protonizados, oxidando uno o varios compuestos de la fórmula (II)



5 en donde R^1 , R^2 , X y n poseen los significados arriba indicados, con oxígeno o gases con contenido en oxígeno, en presencia de un catalizador con contenido en oro, el cual contiene oro y otro elemento del Grupo VIII en la relación ponderal Au : metal del Grupo VIII = 70 : 30 a 95 : 5 y al menos un compuesto alcalino.

10 R^1 es, preferiblemente, un grupo aromático con 6 a 24 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, R^1 es un grupo hidrocarbonado puro.

Los sistemas aromáticos que están contenidos en R^1 pueden estar sustituidos con grupos alquilo o alqueno que contienen 1-200, preferiblemente 2-20, en particular 4-16 tales como, por ejemplo, 6-12 átomos de carbono.

15 En una forma de realización particularmente preferida, en el caso de R^1 se trata de un grupo fenilo que está sustituido con grupos alquilo o alqueno que contienen 1-200, preferiblemente 2-20, en particular 4-16 tales como, por ejemplo, 6-12 átomos de carbono. Preferiblemente, en este caso se trata de radicales n-, iso- y terc.-butilo, n- e iso-pentilo, n- e iso-hexilo, n- e iso-octilo, n- e iso-nonilo, n- e iso-decilo, n- e iso-dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, tripropenilo, tetrapropenilo, poli(propenilo) y poli(isobutenilo).

Adecuados de acuerdo con la invención son, en particular, sistemas aromáticos R^1 que se derivan de alquilfenoles con uno o dos radicales alquilo en posición orto y/o para con respecto al grupo OH. Particularmente preferidos como materiales de partida son alquilfenoles que en el componente aromático portan al menos dos átomos de hidrógeno capacitados para la condensación con aldehídos y, en particular, fenoles monoalquilados. Son particularmente preferidos sistemas aromáticos R^1 con un grupo alquilo o alqueno que contienen 1-200, preferiblemente 2-20, en particular 4-16 tal como, por ejemplo, 6-12 átomos de carbono en la posición para con respecto al grupo OH fenólico.

25 En otra forma de realización preferida, se emplean sistemas aromáticos R^1 con diferentes radicales alquilo, por ejemplo radicales butilo por una parte y radicales octilo, nonilo y/o dodecilo en la relación molar de 1:10 a 10:1, por otra parte.

A modo de ejemplo, R^1 representa radicales fenilo, tributilfenilo, triestirilfenilo, nonilfenilo, cumilo u octilfenilo.

35 Preferiblemente, R^2 es hidrógeno o un radical alquilo C_1 a C_4 .

En el caso de la cadena de poliglicol (X-O) del compuesto de partida (II) se puede tratar de una cadena alcoxi pura o mixta con una distribución estadística o a modo de bloques de grupos (X-O).

40 En calidad de compuesto alcalino pueden utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención carbonatos, hidróxidos u óxidos. Se prefieren los hidróxidos de BOH.

45 En el caso de los iones conjugados B se trata, preferiblemente, de cationes de metales alcalinos elegidos de los cationes de los metales alcalinos Li, Na, K, Rb y Cs. Particularmente preferidos son los cationes de los metales alcalinos Na y K. Como compuesto alcalino en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren particularmente los hidróxidos de Li, Na, K, Rb y Cs.

50 El catalizador con contenido en oro es un catalizador mixto que contiene, junto a oro, otros metales del Grupo VIII. Se prefieren como catalizadores, catalizadores de oro que están adicionalmente impurificados con uno de los metales del Grupo VIII. Particularmente preferida es la impurificación con platino o paladio.

55 Preferiblemente, los metales están aplicados sobre soportes. Soportes preferidos son carbón activo y soportes oxidicos, preferiblemente dióxido de titanio, dióxido de cerio u óxido de aluminio. Catalizadores de este tipo pueden prepararse según los métodos conocidos tales como humectación incipiente (IW – siglas en inglés) o deposición-precipitación (DP) tal como se describe, p. ej., en L. Prati, G. Martra, Gold Bull. 39 (1999) 96 y S. Biella, G.L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, Catalysis Today 72 (2002) 43-49, o L. Prati, F. Porta, Applied catalysis A:

General 291 (2005) 199-203.

5 El catalizador contiene preferiblemente 0,1 a 5% en peso de oro y 0,1 a 3% en peso de un metal del Grupo VIII, preferiblemente platino o paladio. Se prefieren particularmente aquellos catalizadores que contienen 0,5 a 3% en peso de oro. La relación ponderal de oro/metal del Grupo VIII, en particular oro/platino u oro/paladio asciende a 70 : 30 hasta 95 : 5.

10 Si el catalizador contiene nano-oro y otro metal, entonces se trata preferiblemente de 0,1 a 5% en peso de nano-oro y 0,1 a 2% en peso de un metal del Grupo VIII, preferiblemente platino o paladio. Particularmente preferidos son aquellos catalizadores que contienen 0,5 a 3% en peso de nano-oro. La relación ponderal preferida de nano-oro/metal del Grupo VIII, en particular nano-oro/platino o nano-oro/paladio asciende a 70 : 30 hasta 95 : 5.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente en agua.

15 La reacción de oxidación se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 200°C, preferiblemente entre 80 y 150°C.

El valor del pH durante la oxidación se encuentra preferiblemente entre 8 y 13, de manera particularmente preferida entre 9 y 11.

20 La presión en la reacción de oxidación está incrementada preferiblemente en comparación con la presión atmosférica.

25 En el caso de la reacción en el medio alcalino resultan primeramente las sales de metales alcalinos (B = Li, Na, K, Rb, Cs) de los ácidos carboxílicos, preferiblemente las sales de sodio o potasio. Para la preparación del ácido éter-carboxílico libre (es decir, B = hidrógeno), los éter-carboxilatos de la fórmula (I) obtenidos se hacen reaccionar con ácidos. Ácidos preferidos son ácido clorhídrico y sulfúrico.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona preferiblemente disoluciones de carboxilatos de la fórmula (I) con contenidos residuales ya sólo bajos de arilpoliglicoles de la fórmula (II) de < 10% en peso, preferiblemente < 5% en peso, de manera particularmente preferida < 2% en peso.

Ejemplos

35 Ejemplo 1:

40 En un autoclave de presión de 2 litros con agitador de gasificación, se añade 1 litro de una disolución acuosa de triestirilfenolpolietilenglicol al 10% en peso (16 OE, $M_w = 1100$ g/mol). Después de la adición de 10 g de un catalizador de nano-oro (0,9% en peso de oro y 0,1% en peso de platino sobre dióxido de cerio, tamaño de partículas 4 a 8 nm), la suspensión se ajusta a pH 10 con lejía de sosa y se calienta hasta 120°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción, a la disolución de reacción se la aporta por compresión oxígeno con una presión de 10 bar y se mantiene en esta presión mediante compresión posterior. Durante todo el tiempo de la reacción, el valor del pH de la mezcla se mantiene en 10 por medio de un autotitulado con lejía de sosa. Al cabo de 4 horas, el reactor se enfría, se alivia la presión y el catalizador se separa de la disolución de reacción mediante filtración. La disolución muestra un contenido de aprox. 10% en peso de carboxilato de triestirilfenolpolietilenglicol, el triestirilfenolpolietilenglicol ya no puede ser detectado.

Ejemplo 2:

50 En un autoclave de presión de 2 litros con agitador de gasificación, se añade 1 litro de una disolución acuosa de nonilfenolpolietilenglicol al 10% en peso (6 OE, $M_w = 490$ g/mol). Después de la adición de 10 g de un catalizador de nano-oro (0,9% en peso de oro y 0,1% en peso de platino sobre dióxido de titanio, tamaño de partículas 4 a 8 nm), la suspensión se ajusta a pH 11 con lejía de sosa y se calienta hasta 110°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción, a la disolución de reacción se la aporta por compresión oxígeno con una presión de 8 bar y se mantiene en esta presión mediante compresión posterior. Durante todo el tiempo de la reacción, el valor del pH de la mezcla se mantiene en 11 por medio de un autotitulado con lejía de sosa. Al cabo de 2 horas, el reactor se enfría, se alivia la presión y el catalizador se separa de la disolución de reacción mediante filtración. La disolución muestra un contenido de aprox. 10% en peso de carboxilato de nonilfenolpolietilenglicol, el etoxilato de nonilfenol ya no puede ser detectado.

60

Ejemplo 3:

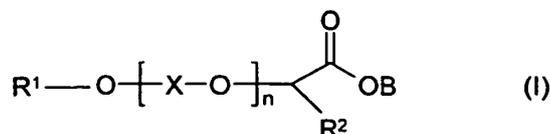
5 En un autoclave de presión de 2 litros con agitador de gasificación, se añade 1 litro de una disolución acuosa de tri-sec-butilfenolpolietilenglicol al 10% en peso (6 OE, $M_w = 530$ g/mol). Después de la adición de 10 g de un catalizador de nano-oro (0,9% en peso de oro y 0,1% en peso de platino sobre dióxido de titanio, tamaño de partículas 4 a 8 nm), la suspensión se ajusta a pH 11 con lejía de sosa y se calienta hasta 110°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción, a la disolución de reacción se le aporta por compresión oxígeno con una presión de 8 bar y se mantiene en esta presión mediante compresión posterior. Durante todo el tiempo de la reacción, el valor del pH de la mezcla se mantiene en 11 por medio de un autotitulado con lejía de sosa. Al cabo de 3 horas, el reactor se enfría, se alivia la presión y el catalizador se separa de la disolución de reacción mediante filtración. La disolución muestra un contenido de aprox. 10% en peso de carboxilato de tri-sec-butilfenolpolietilenglicol, el tri-sec-butilfenolpolietilenglicol ya no puede ser detectado.

10

15

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula (I)



5 en donde significan

R¹ un grupo aromático con 6 a 200 átomos de carbono,

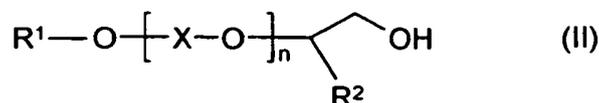
R² hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono, un radical alqueno insaturado una vez o varias veces, lineal o ramificado, con 2 a 22 átomos de carbono, o un radical arilo con 6 a 12 átomos de carbono,

10 X un radical alqueno con 2 a 4 átomos de carbono,

n un número entre 0 y 100,

B un catión o hidrógeno

y/o de los correspondientes ácidos carboxílicos protonizados, oxidando uno o varios compuestos de la fórmula (II)



15 en donde R¹, R², X y n poseen los significados arriba indicados, con oxígeno o gases con contenido en oxígeno, en presencia de un catalizador con contenido en oro, el cual contiene oro y otro elemento del Grupo VIII en la relación ponderal Au : metal del Grupo VIII = 70 : 30 a 95 : 5 y al menos un compuesto alcalino.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador con contenido en oro es un catalizador de nano-oro con un tamaño medio de partícula de 1 a 50 nm.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el catalizador de nano-oro se aplica sobre un soporte oxidico o sobre carbono.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el soporte oxidico se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio o dióxido de cerio.

5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el catalizador de nano-oro contiene 0,1 a 5% en peso de nano-oro.

30 6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R¹ es un grupo aromático con 6 a 24 átomos de carbono.

35 7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que R¹ es un grupo hidrocarbonado.

8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los sistemas aromáticos contenidos en R¹ están sustituidos con grupos alquilo o alqueno con 1 a 200 átomos de carbono.

40 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que R¹ se selecciona de grupos fenilo, tributilfenilo, triestirilfenilo, nonilfenilo u octilfenilo, así como de grupos fenilo que están sustituidos con radicales n-, iso- y terc.-butilo, n- e iso-pentilo, n- e iso-hexilo, n- e iso-octilo, n- e iso-nonilo, n- e iso-decilo, n- e iso-dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, tripropenilo, tetrapropenilo, poli(propenilo) y poli(isobutenilo).

45 10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que R² es hidrógeno o un radical alquilo C₁ a C₄

11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en el que B es hidrógeno o un catión de los metales alcalinos Li, Na, K, Rb y Cs.