

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 909**

51 Int. Cl.:
C07C 31/24 (2006.01)
C07C 29/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07709316 .9**
96 Fecha de presentación: **05.02.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1979299**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2008**

54 Título: **Procedimiento para producir monopentaeritritol de alta pureza**

30 Prioridad:
03.02.2006 SE 0600228

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.03.2012

73 Titular/es:
Perstorp Specialty Chemicals AB
284 80 Perstop, SE

72 Inventor/es:
BENGSSON, Hans-Åke y
NYMAN, Lars-Henrik

74 Agente/Representante:
Fúster Olaguibel, Gustavo Nicolás

ES 2 376 909 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 producir monopentaeritritol de alta pureza.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso y monopentaeritritol producido por el procedimiento.

10 Desde hace mucho tiempo se sabe que el pentaeritritol puede sintetizarse mediante una reacción entre 4 moles de formaldehído y 1 mol de acetaldehído, en la que la reacción se efectúa en una solución alcalina. Se supone que 1 mol de acetaldehído reacciona primero con 3 moles de formaldehído para formar pentaeritrosa, un compuesto que reacciona a continuación adicionalmente con 1 mol de formaldehído y álcali para formar 1 mol de pentaeritritol y 1 mol de formiato. Las reacciones mencionadas anteriormente pueden ilustrarse mediante las fórmulas siguientes, en las que Me⁺ puede ser por ejemplo Na⁺ o K⁺.



15 En general se sabe que el rendimiento de pentaeritritol obtenido se calcula ligeramente mejor en acetaldehído cuando se usa un excedente de formaldehído y que al mismo tiempo la cantidad de monopentaeritritol aumenta a expensas de la cantidad de dipentaeritritol y homólogos de pentaeritritol superiores. En la reacción anterior no sólo se obtiene monopentaeritritol sino también en un cierto grado di- y tripentaeritritol, además de formiato.

20 La patente británica nº 1.374.318 desvela un procedimiento para producir pentaeritritol y un formiato de metal alcalino o alcalinotérreo, en el que el formaldehído se condensa con acetaldehído en presencia de una solución de un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, seguido por neutralización y adición de material que comprende pentaeritritol y un formiato de metal, en el que después se concentra la mezcla resultante y el pentaeritritol o una mezcla de pentaeritritol y un pentaeritritol superior, y el formiato de metal se separan de la mezcla de reacción.

25 La patente rusa nº 2.053.215 desvela un procedimiento para producir pentaeritritol en el que el procedimiento de secado y la retirada de impurezas volátiles se aceleran reduciendo la aglutinación del pentaeritritol durante el secado. En este procedimiento se prepara pentaeritritol mediante la reacción de acetaldehído con formaldehído en presencia de NaOH, destilación y evaporación del material de reacción, permitiendo que el material cristalice, filtrando el material y a continuación lavando y secando el pentaeritritol. Durante el procedimiento de secado, el pentaeritritol en forma de grumos se extrae del producto parcialmente seco, se tritura hasta un tamaño de partícula de 1 a 2 mm y se vuelve a calentar durante 3 a 5 segundos a 160-180°C mientras se transporta a una velocidad de 20 a 30 m/segundo.

30 En la patente rusa nº 2.199.518 se desvela un procedimiento en el que se preparan pentaeritritol y formiato de sodio simultáneamente por reacción de acetaldehído con formaldehído en exceso en presencia de NaOH y ácido bórico o bórax. Se añade NaOH al 60% aproximadamente hasta que se completa la reacción acetaldehído-formaldehído y el resto de NaOH se añade posteriormente, después de lo cual la solución de reacción se evapora y el pentaeritritol se cristaliza con enfriamiento lento. Los cristales se aíslan por filtración, se lavan con H₂O y se secan, después de lo cual el formiato de sodio se aísla por cristalización.

35 En la patente de la URSS/Unión Soviética nº 1.728.215 se desvela un procedimiento rápido y de alto rendimiento para preparar pentaeritritol, en el que pentaeritritol se prepara por una reacción de condensación de acetaldehído con formaldehído en medio acuoso, seguido por electrodiálisis en membranas de intercambio iónico, concentración de la solución y aislamiento del producto deseado. La reacción de condensación tiene lugar en presencia de hidróxido de sodio, seguido por extracción del formaldehído por rectificación, dilución de la solución de condensación con aguas madres obtenidas después de aislamiento del producto deseado, calentamiento para electrodiálisis y aislamiento del producto por evaporación de la solución y cristalización.

45 En algunas aplicaciones se obtienen grandes ventajas usando monopentaeritritol de alta pureza. Por tanto, durante un tiempo prolongado ha existido el deseo intenso de poder producir monopentaeritritol en forma pura de un modo ventajoso económicamente y fiable. Anteriormente esto no ha sido posible porque el dipentaeritritol y el tripentaeritritol cristalizan fácilmente junto con monopentaeritritol.

50 Según la presente invención, el deseo mencionado anteriormente se ha cumplido ahora de forma bastante inesperada y se ha propuesto un procedimiento para producir monopentaeritritol que tiene una pureza > 99% en peso en el que el formaldehído se hace reaccionar con acetaldehído en una solución acuosa en presencia de un hidróxido fuertemente básico, preferentemente un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo, en una fracción molar de formaldehído:acetaldehído de 5 a 10:1, preferentemente 6 a 9:1, después de lo cual la mezcla de reacción se neutraliza. La invención se caracteriza porque la mezcla de reacción obtenida se evapora hasta una sequedad del 50% al 70% en peso y posteriormente se enfría. Los cristales de pentaeritritol así formados se separan, preferentemente por medio de un filtro de banda o una centrífuga, y se disuelven en aguas madres de base acuosa que contienen pentaeritritol hasta una sequedad del 35% al 55% en peso. La solución se trata en una etapa de purificación que comprende tratamiento con carbón activo y una resina de intercambio iónico, después de lo cual se cristaliza monopentaeritritol que tiene una pureza > 99% en peso a una temperatura de 40 a 90°C, preferentemente 45 a 80°C, y se separa de las aguas madres residuales que se procesan y más tarde se hacen recircular en la etapa mencionada anteriormente.

60 La síntesis según la invención puede realizarse de una forma convencional. El hidróxido de sodio es apropiado para su uso pero el hidróxido de potasio es también una posible alternativa. La reacción es exotérmica. La temperatura asciende durante la síntesis. La temperatura final está entre 40 y 70°C. Posiblemente, puede aplicarse enfriamiento para regular la temperatura.

5 Según la invención se usa de forma adecuada una etapa de purificación que comprende tratamiento con carbón e intercambio iónico. El tratamiento con carbón se usa principalmente para eliminar las decoloraciones y el intercambiador iónico se usa principalmente para eliminar los formiatos y otras impurezas como pentaeritritol monoformal.

Para separar los cristales puros de monopentaeritritol puede usarse de forma apropiada un filtro de banda a una escala industrial, si bien una centrífuga es una alternativa posible.

10 Los cristales obtenidos de monopentaeritritol que tienen una pureza de > 99% en peso se secan de forma adecuada como una etapa final de procedimiento. El monopentaeritritol según la invención tiene una pureza de > 99% en peso, preferentemente del 99,3% al 99,9% en peso.

Según una forma de realización de la invención la fracción molar de formaldehído:acetaldehído es de 5 a 7:1 y el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar a una temperatura de 55 a 90°C. Si la fracción molar de formaldehído:acetaldehído es así de 6:1, el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar de forma apropiada a una temperatura de 60 a 80°C.

15 Según otra forma de realización de la invención la fracción molar de formaldehído:acetaldehído es de 7 a 9:1 y el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar a una temperatura de 40 a 70°C. Si la fracción molar de formaldehído:acetaldehído es así de 9:1, el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar de forma apropiada a una temperatura de 45 a 60°C.

20 La presión en la evaporación supera adecuadamente a la presión atmosférica y la mezcla de reacción evaporada se enfría a una temperatura de 25 a 50°C, preferentemente 30 a 40°C, para extraer cristales de pentaeritritol.

La invención se explica en más detalle en relación con los ejemplos 1 a 8 de la forma de realización que se ofrecen a continuación, entre los cuales los ejemplos 1 y 2 muestran una fracción molar entre formaldehído y acetaldehído de 5,0:1,0, los ejemplos 3 a 5 muestran una fracción molar entre formaldehído y acetaldehído de 6,0:1,0 y los ejemplos 6 a 8 muestran una fracción molar entre formaldehído y acetaldehído de 9,0:1,0.

25 Ejemplo 1

30 Se produjo pentaeritritol mediante una reacción entre formaldehído y acetaldehído a una fracción molar de 5,0:1,0. A continuación se añadieron 3,08 partes en peso de acetaldehído a una solución acuosa que contenía 10,51 partes en peso de formaldehído y 7,47 partes en peso de una solución acuosa que contenía hidróxido de sodio al 45%. La fracción molar de agua:acetaldehído fue de 66:1. La reacción fue exotérmica y se permitió que la temperatura ascendiera a 50°C. La mezcla de reacción se neutralizó con ácido fórmico a un pH de 5,7. El rendimiento de pentaeritritol fue de aproximadamente el 90% calculado en acetaldehído, lo que corresponde a 8,58 partes en peso de pentaeritritol.

35 Se evaporó la mezcla de reacción hasta una sequedad del 62% en peso y posteriormente se enfrió a 35°C. Se separaron los cristales de pentaeritritol así formados. La solución residual del procedimiento se trató por separado para extraer pentaeritritol y formiato de sodio adicionales.

40 Se disolvieron los cristales de pentaeritritol en una solución transparente y caliente en aguas madres con base acuosa que contenían pentaeritritol, hasta una sequedad del 45% en peso. Se purificó la solución a través de tratamiento con carbón activo y un intercambiador iónico posterior. Posteriormente se enfrió la solución a 84°C y se hicieron precipitar cristales de monopentaeritritol. Se separaron los cristales y se obtuvieron 2,15 partes en peso de monopentaeritritol con una pureza del 99,5% después del secado. Esto corresponde al 25% de la cantidad total de pentaeritritol obtenido. La pureza se midió por cromatografía de gases.

La cantidad residual de pentaeritritol, que constituía 6,43 partes en peso, se procesó en pentaeritritol técnico.

Ejemplo 2

45 Se repitió el procedimiento según el ejemplo 1 con la diferencia de que los cristales de pentaeritritol se disolvieron en una solución transparente y caliente en aguas madres con base acuosa que contenían pentaeritritol, hasta una sequedad del 55% en peso, y de que la solución después de la etapa de purificación se enfrió a 90°C. Con ello se obtuvo monopentaeritritol puro en una cantidad correspondiente al 40% de la cantidad total de pentaeritritol obtenido.

Ejemplo 3

50 Se produjo pentaeritritol mediante una reacción entre formaldehído y acetaldehído a una fracción molar de 6,0:1,0. A continuación, se añadieron 3,08 partes en peso de acetaldehído a una solución acuosa que contenía 12,61 partes en peso de formaldehído y 7,47 partes en peso de una solución acuosa que contenía hidróxido de sodio al 45%. La fracción molar de agua:acetaldehído fue de 64:1. La reacción fue exotérmica y se permitió que la temperatura ascendiera a 50°C. Se neutralizó la mezcla de reacción con ácido fórmico a un pH de 5,7. El rendimiento de pentaeritritol fue de aproximadamente el 92% calculado en acetaldehído, lo que corresponde a 8,76 partes en peso de pentaeritritol.

55 Se evaporó la mezcla de reacción hasta una sequedad del 62% en peso y posteriormente se enfrió a 35°C. Se separaron los cristales de pentaeritritol así formados. Se trató la solución del procedimiento residual por separado para extraer pentaeritritol y formiato de sodio adicionales.

5 Se disolvieron los cristales de pentaeritritol en una solución transparente y caliente en aguas madres con base acuosa que contenían pentaeritritol, hasta una sequedad del 45% en peso. Se purificó la solución a través de tratamiento con carbón activo y un intercambiador iónico posterior. Posteriormente se enfrió la solución a 70°C y se hizo precipitar cristales de monopentaeritritol y se obtuvieron 5,43 partes en peso de monopentaeritritol con una pureza del 99,6% después de secado. Esto corresponde al 62% de la cantidad total de pentaeritritol obtenido.

La cantidad residual de pentaeritritol, que constituía 3,43 partes en peso, se procesó en pentaeritritol técnico.

Ejemplo 4

10 Se repitió el procedimiento según el ejemplo 3 con la diferencia de que los cristales de pentaeritritol se disolvieron en una solución transparente y caliente en aguas madres con base acuosa que contenían pentaeritritol, hasta una sequedad del 55% en peso, y de que la solución después de la etapa de purificación se enfrió a 78°C. Con ello se obtuvo monopentaeritritol puro en una cantidad correspondiente al 66% de la cantidad total de pentaeritritol obtenido.

Ejemplo 5

15 Se repitió el procedimiento según el ejemplo 3 con la diferencia de que los cristales de pentaeritritol se disolvieron en una solución transparente y caliente en aguas madres con base acuosa que contenían pentaeritritol, hasta una sequedad del 35% en peso, y de que la solución después de la etapa de purificación se enfrió a 62°C. Con ello se obtuvo monopentaeritritol puro en una cantidad correspondiente al 55% de la cantidad total de pentaeritritol obtenido.

Ejemplo 6

20 Se produjo pentaeritritol mediante una reacción entre formaldehído y acetaldehído a una fracción molar de 9,0:1,0. A continuación, se añadieron 3,08 partes en peso de acetaldehído a una solución acuosa que contenía 18,92 partes en peso de formaldehído y 7,47 partes en peso de una solución acuosa que contenía hidróxido de sodio al 45%. La fracción molar de agua:acetaldehído fue de 59:1. La reacción fue exotérmica y se permitió que la temperatura ascendiera a 50°C. Se neutralizó la mezcla de reacción con ácido fórmico a un pH de 5,7. El rendimiento de pentaeritritol fue aproximadamente del 93% calculado en acetaldehído, lo que corresponde a 8,86 partes en peso de pentaeritritol.

Se evaporó la mezcla de reacción hasta una sequedad del 62% en peso y posteriormente se enfrió a 35°C. Se separaron los cristales de pentaeritritol así formados. Se trató la solución del procedimiento residual por separado para extraer pentaeritritol y formiato de sodio adicionales.

30 Se disolvieron los cristales de pentaeritritol en una solución transparente y caliente en aguas madres con base acuosa que contenían pentaeritritol, hasta una sequedad del 45% en peso. Se purificó la solución a través de tratamiento con carbón activo y un intercambiador iónico posterior. Posteriormente se enfrió la solución a 54°C y se hicieron precipitar cristales de monopentaeritritol y se obtuvieron 7,44 partes en peso de monopentaeritritol con una pureza del 99,7% después de secado. Esto corresponde al 84% de la cantidad total de pentaeritritol obtenida.

35 Se procesó la cantidad residual de pentaeritritol, que constituía 1,42 partes en peso, en pentaeritritol técnico.

Ejemplo 7

40 Se repitió el procedimiento según el ejemplo 6 con la diferencia de que los cristales de pentaeritritol se disolvieron en una solución transparente y caliente en aguas madres con base acuosa que contenían pentaeritritol, hasta una sequedad del 35% en peso, y de que la solución después de la etapa de purificación se enfrió a 46°C. Con ello se obtuvo monopentaeritritol puro en una cantidad correspondiente al 80% de la cantidad total de pentaeritritol obtenido.

Ejemplo 8

45 Se repitió el procedimiento según el ejemplo 6 con la diferencia de que los cristales de pentaeritritol se disolvieron en una solución transparente y caliente en aguas madres con base acuosa que contenían pentaeritritol, hasta una sequedad del 55% en peso, y de que la solución después de la etapa de purificación se enfrió a 60°C. Con ello se obtuvo monopentaeritritol puro en una cantidad correspondiente al 86% de la cantidad total de pentaeritritol obtenido.

50 La temperatura de cristalización depende de la sequedad en la disolución pero también de la fracción molar entre formaldehído y acetaldehído ya que la fracción molar determina la composición del pentaeritritol que se disuelve. Generalmente la temperatura de cristalización es máxima para la fracción molar mínima y para cada fracción molar la temperatura de cristalización es máxima para la sequedad máxima. Para cada fracción molar la temperatura de cristalización y la sequedad pueden combinarse para obtener monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso, en el que se hace reaccionar formaldehído con acetaldehído en una solución acuosa en presencia de un hidróxido fuertemente básico, preferentemente un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo, a una fracción molar de formaldehído:acetaldehído de 5 a 10:1, preferentemente 6 a 9:1, después de lo cual se neutraliza la mezcla de reacción, caracterizado porque la mezcla de reacción obtenida se evapora hasta una sequedad del 50 al 70% en peso y posteriormente se enfría, de manera que los cristales de pentaeritritol así formados se separan, preferentemente por medio de un filtro de banda o una centrífuga, y se disuelven en aguas madres de base acuosa que contienen pentaeritritol hasta una sequedad del 35% al 55% en peso, de manera que la solución se trata en una etapa de purificación que comprende tratamiento con carbón activo y una resina de intercambio iónico, después de lo cual el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar a una temperatura de 40 a 90°C, preferentemente 45 a 80°C, y se separa de las aguas madres residuales que se hacen recircular hasta la etapa mencionada anteriormente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidróxido de metal es hidróxido de sodio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los cristales de monopentaeritritol de la última etapa se separan por medio de un filtro de banda.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los cristales de monopentaeritritol obtenidos se secan.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fracción molar de formaldehído:acetaldehído es de 5 a 7:1 y el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar a una temperatura de 55 a 90°C.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la fracción molar de formaldehído:acetaldehído es de 6:1 y el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar a una temperatura de 60 a 80°C.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fracción molar de formaldehído:acetaldehído es de 7 a 9:1 y el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar a una temperatura de 40 a 70°C.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la fracción molar de formaldehído:acetaldehído es de 9:1 y el monopentaeritritol que tiene una pureza de > 99% en peso se hace cristalizar a una temperatura de 45 a 60°C.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la mezcla de reacción evaporada obtenida se enfría a una temperatura de 25 a 50°C, preferentemente 30 a 40°C, para extraer cristales de pentaeritritol.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la mezcla de reacción obtenida se evapora a una presión superior a la presión atmosférica.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el monopentaeritritol producido tiene una pureza del 99,3% al 99,9% en peso.