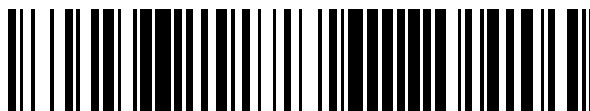


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 687**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
C07C 69/68 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
H05B 6/70 (2006.01)
H05B 6/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2010 E 10725387 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2448905**

54 Título: **Procedimiento continuo para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos**

30 Prioridad:

30.06.2009 DE 102009031053

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

03.06.2013

73 Titular/es:

CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es:

KRULL, MATTHIAS y
MORSCHHÄUSER, ROMAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 405 687 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 continuo para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos

- 5 El presente invento se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos mediando una irradiación con microondas a la escala técnica.

10 Los ésteres constituyen un conjunto de sustancias muy importante desde el punto de vista industrial, que encuentran una utilización múltiple y variada y se emplean, por ejemplo, como agentes plastificantes, lubricantes al igual que como una parte componente de productos cosméticos y farmacéuticos. Un método acreditado y usado múltiples veces para la preparación de ésteres es la condensación de ácidos carboxílicos con alcoholes en presencia de catalizadores. En este caso, la mezcla de reacción es calentada habitualmente durante varias horas y el agua que se ha formado es descargada. También se conocen unos procedimientos, en cuyos casos la esterificación se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión y a altas temperaturas. Así, el documento de solicitud de patente internacional WO 2007/126166 divulga una esterificación térmica convencional de ácidos grasos con alcoholes a 15 unas temperaturas de 200 a 350 °C y a unas presiones de hasta 10 bares. En el caso de la reacción durante varias horas, en cuyo transcurso el agua de reacción resultante se descarga de una manera continua con el alcohol en exceso, se alcanza no obstante solamente una conversión química incompleta en el éster metílico, de tal manera que se requiere un costoso tratamiento o respectivamente tratamiento ulterior del producto en bruto. En el caso de 20 tales reacciones realizadas a altas temperaturas es adicionalmente problemática la corrosividad de las mezclas de reacción, que conduce, por una parte, a un daño para los recipientes de reacción y, por otra parte, a unos indeseados contenidos de metales en los ésteres preparados de esta manera.

25 Un enfoque más reciente para la síntesis de ésteres es la reacción apoyada por microondas de ácidos carboxílicos y alcoholes, con lo que se disminuyen manifiestamente en particular los períodos de tiempo de reacción requeridos para la obtención de unos rendimientos satisfactorios.

30 Pipus y colaboradores (en el First European Congress on Chemical Engineering (Primer congreso europeo sobre ingeniería química), Florencia, Italia, 4-7 de mayo de 1997; AIDIC: Milán, Italia, 1997; páginas 45-48) divulgan unas esterificaciones, catalizadas tanto homogénea como también heterogéneamente, de ácido benzoico con etanol en un reactor tubular que trabaja de manera continua, calentado mediante radiación de microondas. En el caso de una presión de 7 atm y a una temperatura de 140 °C, en el caso de un período de tiempo de permanencia en el reactor de 127 segundos, se alcanza un grado de conversión de 30 %.

35 El documento de patente internacional WO 03/014272 divulga un procedimiento para la preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos a partir de triglicéridos y metanol mediando una irradiación con microondas mediante una hidrólisis y una esterificación así como un dispositivo para la realización continua del procedimiento, en el que la transesterificación tiene lugar en un cilindro de acero sometido a agitación con una longitud de aproximadamente 120 cm de longitud, incorporándose y acoplándose la radiación de microondas en el recipiente de reacción mediante un gran número de magnetrones y conductores de ondas. 40

45 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2005/0274065 divulga unos procesos, en los que se esterifican unos ácidos grasos con unos alcoholes en presencia de unos catalizadores y/o bajo la influencia de energía de microondas. En este caso, en una forma especial de realización, el material de reacción, que se encuentra en un recipiente de carga previa se hace circular por bombeo de manera continua, y en tal caso es conducido a través de un recipiente sometido a agitación, que se encuentra dentro de un sistema aplicador de microondas. Tan sólo después de haber pasado múltiples veces a través del sistema aplicador de microondas se consiguen unos altos grados de esterificación.

50 Amore y colaboradores (Macromolecular Communications, tomo 28 (2007), 4^a edición, páginas 473-477) divulga un procedimiento apoyado por microondas para la preparación de ésteres de ácido propiónico, en cuyo caso la esterificación se completa mediante una retirada de agua desde el circuito.

55 Q. Yang y colaboradores (Synth. Commun. 2008, 38, 4107-4115) describen unas esterificaciones catalizadas en condiciones ácidas de diversos ácidos carboxílicos con alcoholes mediando una irradiación con microondas. Las reacciones se llevan a cabo a 100 °C a la escala de laboratorio y conducen a unos altos grados de conversión.

60 Sin embargo, el aumento de la escala de tales reacciones apoyadas por microondas desde la de laboratorio hasta una escala técnica y, por consiguiente, el desarrollo de unas instalaciones, que son adecuadas para una producción de varias toneladas tales como, por ejemplo, varias decenas, varios cientos y varios millares de toneladas por año, con unos rendimientos de espacio-tiempo interesantes para usos a gran escala técnica, no se pudo realizar sin embargo hasta ahora. La causa original de esto es, por un lado, la profundidad de penetración de las microondas en el material de reacción, que usualmente está restringida a desde algunos milímetros hasta unos pocos centímetros, lo que restringe en particular a unos recipientes pequeños a las reacciones llevadas a cabo en un procedimiento discontinuo (por tandas), o que en los reactores sometidos a agitación conduce a unos períodos de tiempo de 65 reacción muy largos. A un aumento de la intensidad de campo, deseable para la irradiación con microondas de

grandes cantidades de sustancias se le han establecido hasta ahora unos estrechos límites por los procesos de descarga eléctrica y por la formación de un plasma que aparecen entonces, en particular en los aparatos multimodales empleados hasta ahora, de manera preferida para el aumento de la escala de ciertas reacciones químicas. Además, la heterogeneidad del campo de microondas, que es provocada por unas reflexiones más o menos descontroladas de las microondas irradiadas en los hornos de microondas junto a las paredes de éstos, y que conduce en los aparatos de microondas multimodales a unos sobrecalentamientos locales del material de reacción, plantea problemas en el caso del aumento de la escala. Además de ello, el coeficiente de absorción de microondas de la mezcla de reacción, que se modifica con frecuencia durante la reacción, plantea dificultades en lo que respecta a una conducción segura y reproducible de la reacción.

El documento WO 90/03840 divulga un procedimiento continuo para la realización de diferentes reacciones químicas tales como, por ejemplo, unas esterificaciones, en un reactor de microondas de laboratorio que trabaja de manera continua. Los rendimientos conseguidos, así como también el volumen de la reacción de 24 ml, del sistema de microondas que se hace funcionar en la modalidad multimodal, no permiten, sin embargo, ningún aumento de la escala hasta la región de la gran escala técnica. El grado de efecto de este procedimiento, en lo que respecta a la absorción de microondas por el material de reacción, es bajo a causa de la energía de microondas, que está distribuida más o menos homogéneamente por el recinto del sistema aplicador en los sistemas aplicadores de microondas multimodales, y que no está enfocada hacia el serpentín tubular. Un fuerte aumento de la potencia irradiada de microondas puede conducir a unas indeseadas descargas en plasma o a unos denominados efectos de fugas (en inglés runaway) térmicas. Además, las heterogeneidades espaciales del campo de microondas, denominadas como zonas calientes (en inglés hot spots), que se modifican cronológicamente, en el recinto del sistema aplicador hacen imposible una realización segura y reproducible de la reacción a gran escala.

Además, a partir de la cita bibliográfica de Kappe y colaboradores, Top. Curr. Chem. (2006) 266: 233 - 276, se conocen unos sistema aplicadores de microondas monomodales o respectivamente de una única modalidad, en cuyos casos se trabaja con una única modalidad de ondas, que se propaga solamente en una dirección del espacio y se enfoca hacia el recipiente de reacción por medio de unos conductores de ondas dimensionados de una manera exacta. Estos aparatos permiten ciertamente unas intensidades de campo locales más altas, pero hasta ahora están limitados a la escala de laboratorio a unos pequeños volúmenes de reacción (≤ 50 ml) debido a los requisitos geométricos (p.ej. la intensidad del campo eléctrico es máxima en sus cúspides de ondas y tiende a cero en los puntos de nudos).

Así, Chemat y colaboradores (J. Microwave Power and Electromagnetic Energy 1998, 33, 88-94) describen diferentes esterificaciones llevadas a cabo de una manera continua en una cavidad monomodal de microondas, realizándose que el conductor de microondas incide perpendicularmente sobre el tubo de reacción. En este contexto, en el caso de unas esterificaciones catalizadas heterogéneamente, se observan unas conversiones químicas aceleradas. El volumen que está a disposición para la irradiación con microondas, de tan sólo 20 ml, requiere sin embargo un paso repetido múltiples veces de los reaccionantes a través de la zona de irradiación, con el fin de obtener unos rendimientos interesantes. Un manifiesto aumento de la sección transversal del tubo de reacción no es posible a causa de la geometría del sistema aplicador y, debido a la pequeña profundidad de penetración de las microondas, tampoco es adecuado para un aumento de la escala.

El documento US-2006/228088 describe la esterificación continua de un poliglicerol con ácidos grasos mediante utilización de microondas monomodales. En el caso de la esterificación conocida, no obstante, el eje longitudinal del flujo de reacción debe de encontrarse situado transversalmente a la dirección de propagación de las microondas y no, como en el procedimiento conforme al invento, longitudinalmente.

El documento WO-2008/043493 divulga un procedimiento para la síntesis de alcanolamidas de ácidos grasos mediante una amidación continua de ácidos grasos mediante empleo de microondas. Las microondas son irradiadas, en este caso, en una forma de realización, a través de los extremos de los tubos mediante por lo menos una antena. La diferencia del procedimiento conocido a partir de este documento en comparación con el procedimiento conforme al invento consiste en que, en lugar de la esterificación conforme al invento, allí se describe una amidación.

B. TOUKONIITTY y colaboradores "Esterification of propionic acid under microwave irradiation over a ion-exchange resin" (Esterificación de ácido propiónico mediante una irradiación con microondas en una resina intercambiadora de iones), CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, NL, tomo 100, n° 3-4, 28 de febrero del 2005 (2005-02-28), páginas 431-435, describe una esterificación continua de ácido propiónico con etanol mediante empleo de microondas monomodales (véase la página 431). En el caso de esta esterificación conocida, el eje longitudinal del flujo de reacción debe de encontrarse situado transversalmente a la dirección de propagación de las microondas y no, como en el procedimiento conforme al invento, longitudinalmente.

Esveld y colaboradores (Chem. Eng. Technol. 23 (2000), 429-435) divulgan un procedimiento continuo para la preparación de ésteres de ceras, en cuyo caso el alcohol graso y el ácido graso son esterificados en ausencia de disolventes y en presencia de una montmorillonita. La mezcla de reacción se transporta sobre una cinta transportadora a través de una cavidad de microondas, completándose la condensación mediante una eliminación

amplia del agua de reacción resultante. Este procedimiento es utilizable por naturaleza solamente con unos alcoholes y ácidos de alto punto de ebullición.

Por lo tanto, se buscaba un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, en cuyo caso el ácido carboxílico alifático y el alcohol se puedan hacer reaccionar para dar el éster también a gran escala técnica mediando una irradiación con microondas. En este caso, se deben de conseguir unos grados de conversión y unos rendimientos lo más altos que sean posibles, es decir hasta cuantitativos. El procedimiento debe de hacer posible además una preparación de los ésteres lo más ahorrativa de energía que sea posible, es decir que la potencia empleada de microondas debe de ser absorbida de una manera lo más cuantitativa que sea posible por el material de reacción, y el procedimiento debe de ofrecer por lo tanto un alto grado de efecto energético. En este contexto, no debe de resultar ningún producto secundario o deben de resultar unas cantidades solamente secundarias de productos secundarios. Los ésteres deben de tener además un contenido de metales lo más bajo que sea posible y una pequeña coloración propia. Además, el procedimiento debe de garantizar una realización segura y reproducible de la reacción.

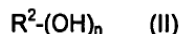
Sorprendentemente, se encontró que se pueden preparar ciertos ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos en unas cantidades técnicamente relevantes mediante una reacción directa de unos ácidos carboxílicos alifáticos con unos alcoholes en un procedimiento continuo mediante un calentamiento solamente breve mediando una irradiación con microondas en un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un sistema aplicador monomodal de microondas. En este caso, la energía de microondas irradiada en el sistema aplicador de microondas es absorbida de una manera prácticamente cuantitativa por el material de reacción. El procedimiento conforme al invento posee además una alta seguridad en el caso de su realización, y ofrece una alta reproducibilidad de las condiciones de reacción ajustadas. Los ésteres preparados según el procedimiento conforme al invento muestran, en comparación con los procedimientos convencionales de preparación, una alta pureza y una baja coloración propia, que no eran accesibles sin unas etapas adicionales de procedimiento.

Es objeto del invento un procedimiento continuo para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, en el que se hace reaccionar por lo menos un ácido carboxílico alifático de la fórmula (I)



en la que R^1 representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 50 átomos de carbono, eventualmente sustituido,

con por lo menos un alcohol de la fórmula (II)



en la que

R^2 representa un radical hidrocarbilo con 1 hasta 100 átomos de C eventualmente sustituido y

n representa un número de 1 a 10,

en presencia de por lo menos un catalizador de esterificación mediando una irradiación con microondas en un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un sistema aplicador monomodal de microondas, para dar el éster, en cuyo caso la irradiación con microondas de la mezcla de reacción se efectúa en un tubo de reacción ampliamente transparente para las microondas, que está situado dentro de un conductor hueco unido con un generador de microondas a través de unos conductores de ondas.

Como ácidos carboxílicos alifáticos de la fórmula (I) se adecuan por lo general unos compuestos, que poseen por lo menos un grupo carboxilo unido a un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 50 átomos de C eventualmente sustituido, así como ácido fórmico. En una forma preferida de realización, el radical hidrocarbilo alifático es un radical alquilo o alquenilo sin sustituir. En otra forma preferida de realización, el radical hidrocarbilo alifático lleva uno o varios, tal como, por ejemplo, dos, tres, cuatro o más otros sustituyentes. Unos adecuados sustituyentes son, por ejemplo, átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, grupos hidroxilo, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_5$ tal como por ejemplo grupos metoxi, poli(alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_5$), poli(alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_5$)alquilo, carboxilo, de éster, de amida, ciano, nitrilo, nitro y/o arilo con 5 hasta 20 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, grupos fenilo, con la condición de que en las condiciones de reacción éstos sean estables y no pasen a tomar parte de ninguna reacción secundaria, tal como por ejemplo unas reacciones de eliminación. Los grupos arilo de $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ pueden llevar por su parte unos sustituyentes tales como, por ejemplo, átomos de halógeno, radicales de alquilo halogenados, grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_5$, tales como, por ejemplo, grupos metoxi, de éster, de amida, ciano, nitrilo y/o nitro. Los grupos arilo pueden contener uno o varios heteroátomos tales como, por ejemplo, de nitrógeno, oxígeno y/o azufre, pero no más heteroátomos que átomos de carbono. El radical hidrocarbilo alifático lleva a lo sumo tantos sustituyentes como valencias tiene. En una forma especial de realización, el radical hidrocarbilo alifático R^1 lleva otros grupos carboxilo. Así, el procedimiento conforme al invento se adecua asimismo para la esterificación de ácidos policarboxílicos con, por ejemplo, dos, tres, cuatro o más grupos carboxilo. En este caso, los grupos carboxilo pueden estar totalmente o también sólo parcialmente esterificados. El grado de esterificación se puede ajustar, por ejemplo, a través de la estequiometría entre el ácido carboxílico y el alcohol en la mezcla de reacción.

Se prefieren especialmente conforme al invento unos ácidos carboxílicos (I), que llevan un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C y en particular con 2 hasta 24 átomos de C tal como, por ejemplo, con 3 hasta 20 átomos de C. Éstos pueden ser de origen natural o sintético. El radical hidrocarbilo alifático puede contener también heteroátomos tales como, por ejemplo, de oxígeno, nitrógeno, fósforo y/o azufre, pero de manera preferida no contienen más de un heteroátomo por cada 3 átomos de C.

Los radicales hidrocarbilo alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. El grupo carboxilo puede estar unido a un átomo de C primario, secundario o terciario. De manera preferida, él está unido a un átomo de C primario. Los radicales hidrocarbilo pueden ser saturados o, siempre y cuando que su radical hidrocarbilo R^1 abarque por lo menos 2 átomos de carbono, también puede ser insaturado. Los radicales hidrocarbilo insaturados contienen de manera preferida uno o varios enlaces dobles C=C y en particular de manera preferida uno, dos o tres enlaces dobles C=C. Así, el procedimiento conforme al invento se ha acreditado especialmente para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados múltiples veces, puesto que los enlaces dobles de los ácidos carboxílicos insaturados no son atacados en las condiciones de reacción del procedimiento conforme al invento. Unos preferidos radicales hidrocarbilo alifáticos cíclicos poseen por lo menos un anillo con cuatro, cinco, seis, siete, ocho o más átomos de anillo.

En una forma preferida de realización, R^1 representa un radical alquilo saturado con 1, 2, 3 ó 4 átomos de C. Éste puede ser lineal o, en el caso de tener 4 átomos de C, también puede ser ramificado. El grupo carboxilo puede estar unido a un átomo de C primario, secundario o, tal como en el caso del ácido piválico, a un átomo de C terciario. En una forma especialmente preferida de realización, el radical alquilo es un radical alquilo sin sustituir. En otra forma especialmente preferida de realización, el radical alquilo lleva de uno a nueve, de manera preferida de uno a cinco, tal como, por ejemplo, dos, tres o cuatro otros sustituyentes. Otros preferidos otros sustituyentes son grupos carboxilo, grupos hidroxilo así como radicales arilo de C_5 - C_{20} eventualmente sustituidos.

En otra forma preferida de realización, en el caso del ácido carboxílico (I) se trata de un ácido carboxílico insaturado etilénicamente. En este caso R^1 representa un grupo alqueno con 2 hasta 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido. Por el concepto de "ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente" se entienden aquí aquellos ácidos carboxílicos, que poseen un enlace doble C=C conjugado con el grupo carboxilo. En una forma preferida de realización, el radical alqueno es un radical alqueno sin sustituir. De manera especialmente preferida, R^1 es un radical alqueno con 2 ó 3 átomos de C. En otra forma preferida de realización, el radical alqueno lleva uno o varios, tal como, por ejemplo, dos, tres o más otros sustituyentes. El radical alqueno lleva, sin embargo, a lo sumo tantos sustituyentes como valencias tiene. En una forma preferida de realización, el radical alqueno R^1 lleva como otros sustituyentes un grupo carboxilo o un grupo arilo de C_5 - C_{20} eventualmente sustituido. Así, el procedimiento conforme al invento se adecua asimismo para la conversión química de ácidos dicarboxílicos insaturados etilénicamente.

En otra forma preferida de realización, en el caso del ácido carboxílico (I) se trata de un ácido graso. En este caso R^1 representa un radical hidrocarbilo alifático con 5 hasta 50 átomos de C, eventualmente sustituido. En este caso se prefieren especialmente unos ácidos grasos, que llevan un radical hidrocarbilo alifático con 6 hasta 30 átomos de C y en particular con 7 hasta 26 átomos de C tal como, por ejemplo, con 8 hasta 22 átomos de C. En una forma preferida de realización, el radical hidrocarbilo del ácido graso es un radical alquilo o alqueno sin sustituir. En otra forma preferida de realización, el radical hidrocarbilo del ácido graso lleva uno o varios tal como, por ejemplo, dos, tres, cuatro o más otros sustituyentes.

Unos ácidos carboxílicos adecuados para la esterificación de acuerdo con el procedimiento conforme al invento son, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido iso-butírico, ácido pentanoico, ácido iso-pentanoico, ácido piválico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2,2-dimetil-acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido cinámico y ácido metoxicinámico, ácido succínico, ácido butano-tetracarboxílico, ácido fenilacético, ácido (2-bromo-fenil)acético, ácido (metoxifenil)acético, ácido (dimetoxifenil)-acético, ácido 2-fenil-propiónico, ácido 3-fenil-propiónico, ácido 3-(4-hidroxi-fenil)propiónico, ácido 4-hidroxi-fenoxiacético, ácido indolacético, ácido hexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido neonanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido neoundecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido iso-tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido 12-metil-tridecanoico, ácido pentadecanoico, ácido 13-metil-tetradecanoico, ácido 12-metil-tetradecanoico, ácido hexadecanoico, ácido 14-metil-pentadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido 15-metil-hexadecanoico, ácido 14-metil-hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido iso-octadecanoico, ácido icosanoico, ácido docosanoico y ácido tetracosanoico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido hexadecadienoico, ácido delta-9-cis-heptadecenoico, ácido oleico, ácido petrosélico, ácido vaccenoico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido gadoleico, ácido gondoico, ácido icosadienoico, ácido araquidónico, ácido cetoleico, ácido erúxico, ácido docosadienoico y tetracosenoico, ácido 2-hidroxi-propiónico, ácido 3-hidroxi-propiónico, ácido 2-hidroxi-butírico, ácido 3-hidroxi-butírico, ácido 4-hidroxi-butírico, ácido 2-hidroxi-2-metil-propiónico, ácido 4-hidroxi-pentanoico, ácido 5-hidroxi-pentanoico, ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico, ácido 5-hidroxi-hexanoico, ácido 2-hidroxi-octanoico, ácido 2-hidroxi-tetradecanoico, ácido 15-hidroxi-esteárico, ácido dodecenilsuccínico, ácido octadecenilsuccínico, ácido hidroxisuccínico, ácido cítrico y unos ácidos grasos dímeros preparables a partir de ácidos grasos insaturados, así como sus mezclas. Además, se adecuan unas

mezclas de ácidos carboxílicos obtenidas a partir de grasas y aceites naturales, tales como, por ejemplo, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de maíz, aceite de pepita de palma, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de semilla de mostaza, aceite de soja, aceite de girasol, así como a partir de aceite de sebo, aceite de huesos y aceite de pescado. Como ácidos carboxílicos o respectivamente mezclas de ácidos carboxílicos para el procedimiento conforme al invento se adecuan asimismo un ácido graso de aceite de tall así como ácidos resínicos y nafténicos.

Unos ácidos carboxílicos alifáticos inferiores con 1 hasta 4 átomos de C especialmente preferidos conforme al invento son ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, ácido 2-hidroxi-propiónico, así como ácido fenilacético y sus derivados sustituidos en el radical arilo. Unos ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente especialmente preferidos son ácido acrílico y ácido metacrílico. Unos ácidos grasos especialmente preferidos son un ácido graso de aceite de colza, un ácido graso de coco, ácido esteárico, un ácido graso de sebo y un ácido graso de aceite de tall.

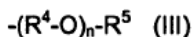
En una forma preferida de realización, R^2 representa un radical alifático. Éste tiene de manera preferida de 1 a 24, de manera especialmente preferida de 2 a 18 y especialmente de 3 a 6 átomos de C. El radical alifático puede ser lineal, ramificado o cíclico. Él puede ser además saturado o insaturado, de manera preferida es saturado. El radical hidrocarbilo puede llevar unos sustituyentes tales como por ejemplo átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, grupos hidroxilo, alcoxilalquilo de C_1-C_5 , carboxilo, ciano, nitrilo, nitro y/o arilo de C_5-C_{20} , tales como por ejemplo radicales fenilo. Los radicales arilo de C_5-C_{20} pueden estar eventualmente sustituidos, por su parte, con átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, grupos hidroxilo, alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alcoxi de C_1-C_5 tales como, por ejemplo, grupos metoxi, de éster, de amida, ciano, nitrilo y/o nitro. Unos radicales alifáticos R^2 especialmente preferidos son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, tridecilo, isotridecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo y metilfenilo.

En otra forma preferida de realización, R^2 representa un grupo arilo de C_6-C_{12} eventualmente sustituido o un grupo heteroaromático con 5 hasta 12 miembros del anillo, eventualmente sustituido. Unos heteroátomos preferidos son los de oxígeno, nitrógeno y azufre. Con el grupo arilo de C_6-C_{12} o respectivamente con el grupo heteroaromático con 5 hasta 12 miembros del anillo, que lleva por lo menos un grupo hidroxilo, pueden estar condensados otros anillos. El grupo arilo o respectivamente heteroaromático puede ser por consiguiente mono- o policíclico. Ejemplos de unos sustituyentes adecuados son átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, así como grupos alquilo, alqueno, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, de éster, de amida, nitrilo y nitro.

En una forma especial de realización, el radical R^2 lleva uno o varios, tal como, por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco, seis o más grupos hidroxilo adicionales, pero ya no lleva más grupos hidroxilo que átomos de C posee el radical R^2 o respectivamente más valencias que las que posee el grupo arilo. Los grupos hidroxilo pueden estar unidos a unos átomos de C contiguos o también a unos átomos de carbono del radical hidrocarbilo situados a mayor distancia unos de otros, pero a lo sumo tienen un grupo OH por cada átomo de carbono. Así, el procedimiento conforme al invento es adecuado también para la esterificación de unos polioles tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, glicerol, sorbitol, pentaeritritol, fructosa y glucosa. La esterificación se puede llevar a cabo en este caso para dar ésteres completos o también ésteres parciales. El grado de esterificación se puede regular en este caso, por ejemplo, a través de la estequiometría entre el ácido carboxílico y el alcohol en la mezcla de reacción.

En otra forma preferida de realización, R^2 representa un radical alquilo interrumpido con heteroátomos. Unos heteroátomos especialmente preferidos son los de oxígeno y nitrógeno. Si el radical R^2 contiene átomos de nitrógeno, entonces estos átomos de nitrógeno no llevan, sin embargo, ningún protón de carácter ácido.

Así, R^2 representa de manera preferida unos radicales de la fórmula (III)



en la que

R^4 representa un grupo alquilo con 2 hasta 18 átomos de C, de manera preferida con 2 hasta 12 y en particular con 2 hasta 4 átomos de C, tal como por ejemplo etileno, propileno, butileno o mezclas de tales grupos,

R^5 representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 hasta 24 átomos de C o un grupo de la fórmula $-R^4-NR^{10}R^{11}$,

n representa un número comprendido entre 1 y 500, de manera preferida entre 2 y 200 y en particular entre 3 y 50, tal como, por ejemplo, entre 4 y 20,

y R^{10} , R^{11} representan, independientemente uno de otro, un radical alifático con 1 hasta 24 átomos de C y de manera preferida con 2 hasta 18 átomos de C, un grupo arilo o un grupo heteroarilo con 5 hasta 12 miembros del anillo, un grupo poli(oxialquileno) con 1 hasta 50 unidades de poli(oxialquileno), derivándose las unidades de poli(oxialquileno) de unas unidades de óxidos de alquilo con 2 hasta 6 átomos de C, o R^{10} y R^{11}

forman en común con el átomo de nitrógeno, con el que están unidos, un anillo con 4, 5, 6 o más miembros del anillo.

Ejemplos de alcoholes adecuados son metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, terc.-butanol, pentanol, neopentanol, n-hexanol, iso-hexanol, ciclohexanol, heptanol, octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol, eicosanol, etilenglicol, 2-metoxi-etanol, propilenglicol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol), trietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, N,N-dietil-etanolamina, fenol, naftol y mezclas de éstos. Por lo demás, son adecuadas unas mezclas de alcoholes grasos, obtenidas a partir de materias primas naturales, tales como, por ejemplo, un alcohol graso de coco, un alcohol graso de pepita de palma y un alcohol graso de sebo.

El procedimiento es adecuado en particular para la preparación del éster etílico de ácido fórmico, del éster metílico de ácido acético, del éster etílico de ácido acético, del éster etílico de ácido propiónico, del estearato de estearilo y del éster metílico de ácido graso de colza.

Para el caso de que el ácido carboxílico (I) contenga dos o más grupos carboxilo y el alcohol (II) contenga dos o más grupos hidroxilo, o respectivamente de que ambos reaccionantes, como en el caso de los ácidos hidroxicarboxílicos, lleven en cada caso por lo menos un grupo carboxilo y por lo menos un grupo hidroxilo, pudiendo los reaccionantes (I) y (II) también ser idénticos, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se pueden preparar también oligómeros o respectivamente polímeros. Así, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se pueden preparar, por ejemplo, oligómeros y polímeros del ácido láctico. En el caso de tales policondensaciones, la viscosidad de la mezcla de reacción, que aumenta durante la irradiación con microondas, se ha de tomar en consideración al realizar el diseño del equipo.

En el procedimiento conforme al invento, el ácido carboxílico alifático (I) y el alcohol (II) se pueden llevar a reaccionar uno con otro en unas relaciones arbitrarias. De manera preferida, la reacción entre el ácido carboxílico y el alcohol se efectúa con unas relaciones molares de 20:1 hasta 1:20, de manera preferida de 10:1 hasta 1:10, y especialmente de 3:1 hasta 1:3, tales como, por ejemplo, de 1,5:1 hasta 1:1,5, en cada caso referidas a los equivalentes molares de los grupos carboxilo e hidroxilo. En una forma especial de realización, el ácido carboxílico y el alcohol se emplean en unas cantidades equimolares. Siempre y cuando que el ácido carboxílico alifático (I) lleve uno o varios grupos hidroxilo, la reacción se efectúa de manera preferida con unas proporciones por lo menos equimolares del alcohol (II), de manera especialmente preferida en la relación del ácido carboxílico alifático (I) al alcohol (II) de 1:1,01 hasta 1:50; especialmente en la relación de 1:1,5 hasta 1:20, tal como, por ejemplo, de 1:2 hasta 1:10.

En muchos casos, se ha acreditado como ventajoso trabajar con un exceso del alcohol, es decir con unas relaciones molares de los grupos hidroxilo a los grupos carboxilo de por lo menos 1,01:1,00 y en particular de entre 50:1 y 1,02:1, tal como por ejemplo de entre 10:1 y 1,1:1. En este caso, los grupos carboxilo se convierten en el éster de una manera prácticamente cuantitativa. Este procedimiento es especialmente ventajoso cuando el alcohol empleado es fácilmente volátil. En el presente contexto, el concepto de "fácilmente volátil" significa que el alcohol posee un punto de ebullición a la presión normal situado de manera preferida por debajo de 200 °C y de manera especialmente preferida por debajo de 160 °C, tal como, por ejemplo, por debajo de 100 °C, y que por consiguiente se puede separar por destilación con respecto del éster.

Las esterificaciones se llevan a cabo en el procedimiento conforme al invento en presencia de catalizadores homogéneos, de catalizadores heterogéneos o de mezclas de éstos. Unos catalizadores de carácter tanto ácido como también alcalino son adecuados en este caso. Unos catalizadores de esterificación preferidos conforme al invento son unos catalizadores inorgánicos, orgánicos metálicos u orgánicos, de carácter ácido, y unas mezclas de varios de estos catalizadores.

Como catalizadores inorgánicos de carácter ácido, dentro del sentido del presente invento se han de mencionar, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, un ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidrato, una alumbre, un gel de sílice de carácter ácido y un hidróxido de aluminio de carácter ácido. Además, por ejemplo, unos compuestos de aluminio de la fórmula general $Al(OR^{15})_3$ y unos titanatos de la fórmula general $Ti(OR^{15})_4$ se pueden emplear como catalizadores inorgánicos de carácter ácido, pudiendo los radicales R^{15} ser en cada caso iguales o diferentes, y estando escogidos independientemente unos de otros entre el conjunto formado por radicales alquilo de C_1 - C_{10} , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetil-propilo, iso-amilo, n-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo o n-decilo, radicales cicloalquilo de C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren los radicales ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. De manera preferida, los radicales R^{15} en $Al(OR^{15})_3$ o respectivamente $Ti(OR^{15})_4$ son en cada caso iguales y se escogen entre el conjunto formado por isopropilo, butilo y 2-etil-hexilo.

Unos preferidos catalizadores orgánicos metálicos de carácter ácido se escogen, por ejemplo, entre el conjunto formado por óxidos de dialquil-estaño $((R^{15})_2SnO$, estando definido R^{15} tal como se ha señalado anteriormente. Un

representante especialmente preferido de catalizadores orgánicos metálicos de carácter ácido es el óxido de di-n-butil-estaño, que es obtenible comercialmente como el denominado oxo-estaño o como las marcas Fascat®.

Unos preferidos catalizadores orgánicos de carácter ácido son unos compuestos orgánicos de carácter ácido con, por ejemplo, grupos de fosfatos, grupos de ácidos sulfónicos, grupos de sulfatos o grupos de ácidos fosfónicos. Unos ácidos sulfónicos especialmente preferidos contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico y por lo menos un radical hidrocarbilo saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico con 1 hasta 40 átomos de C, y de manera preferida con 3 hasta 24 átomos de C. En particular, se prefieren unos ácidos sulfónicos aromáticos y especialmente unos ácidos monosulfónicos alquil-aromáticos con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₂₈ y en particular los que tienen radicales alquilo de C₃-C₂₂. Ejemplos adecuados son ácido metanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido 2-mesitilenosulfónico, ácido 4-etil-bencenosulfónico, ácido isopropil-bencenosulfónico, ácido 4-butil-bencenosulfónico, ácido 4-octil-bencenosulfónico; ácido dodecil-bencenosulfónico, ácido di-dodecil-bencenosulfónico y ácido naftalenosulfónico. También unos intercambiadores de iones de carácter ácido se pueden emplear como catalizadores orgánicos de carácter ácido, por ejemplo unas resinas de poli(estireno) que llevan grupos de ácidos sulfónicos, y que están reticuladas con aproximadamente 2 % en moles de divinilbenceno.

Para la realización del procedimiento conforme al invento se prefieren especialmente ácido bórico, ácido fosfórico, un ácido polifosfórico y unos ácidos poli(estirenosulfónicos). Se prefieren especialmente unos titanatos de la fórmula general Ti(OR¹⁵)₄ y especialmente tetrabutolato de titanio y tetraisopropilato de titanio.

Si se desea emplear catalizadores inorgánicos, orgánicos metálicos u orgánicos de carácter ácido, entonces se empleará conforme al invento de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,02 a 2 % en peso del catalizador.

En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas se lleva a cabo en presencia de unos catalizadores sólidos de carácter ácido. Tales catalizadores heterogéneos se pueden suspender en la mezcla de reacción y se pueden bombear en común con la mezcla de reacción a través del tubo de reacción. En una forma especialmente preferida de realización, la mezcla de reacción, eventualmente reunida con un disolvente, se conduce a través de un catalizador de lecho sólido fijado en el tubo de reacción, y es sometida en este caso a una irradiación con microondas. Unos catalizadores sólidos adecuados son, por ejemplo, zeolitas, gel de sílice, una montmorillonita, y un ácido poli(estirenosulfónico) (parcialmente) reticulado, que se pueden impregnar eventualmente con unas sales metálicas catalíticamente activas. Unos adecuados intercambiadores de iones de carácter ácido, constituidos a base de ácidos poli(estirenosulfónicos), que se pueden emplear como catalizadores de fase sólida, son obtenibles, por ejemplo, de la entidad Rohm & Haas bajo la denominación de marca Amberlyst®.

La preparación de los ésteres conforme al invento se efectúa mediante mezcladura de un ácido carboxílico, un alcohol y un catalizador, y una subsiguiente irradiación de la mezcla con microondas en un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de propagación de las microondas en un sistema aplicador monomodal de microondas.

La irradiación de la mezcla de reacción se efectúa con microondas en un tubo de reacción ampliamente transparente para las microondas, que se encuentra situado dentro de un conductor hueco unido con un generador de microondas. De manera preferida, el tubo de reacción se alinea axialmente con el eje central de simetría del conductor hueco.

El conductor hueco que actúa como un sistema aplicador de microondas, está estructurado de manera preferida como un resonador de cavidad. De manera adicionalmente preferida, las microondas que no han sido absorbidas en el conductor hueco, son reflejadas en su extremo. De manera preferida, la longitud del resonador de cavidad se dimensiona de tal manera que en éste se forme una onda estacionaria. Mediante la estructuración del sistema aplicador de microondas como un resonador del tipo de reflexión, se consiguen un aumento local de la intensidad de campo eléctrico con la misma potencia aportada por el generador y un aprovechamiento aumentado de la energía.

El resonador de cavidad se hace funcionar de manera preferida en la modalidad E_{01n}, representando n un número entero e indicando el número de los puntos máximos del campo de la microonda a lo largo del eje central de simetría del resonador. En el caso de este funcionamiento, el campo eléctrico está orientado en la dirección del eje central de simetría del resonador de cavidad. Éste tiene en la región del eje central de simetría un valor máximo y disminuye hacia la superficie de la envoltura hasta el valor cero. Esta configuración del campo se presenta con simetría de rotación alrededor del eje central de simetría. Mediante la utilización de un resonador de cavidad con una longitud, en cuyo caso n es un número entero, se hace posible la formación de una onda estacionaria. Según sean la velocidad deseada de circulación del material de reacción a través del tubo de reacción, la temperatura requerida y el periodo de tiempo de permanencia requerido en el resonador, la longitud del resonador se escogerá en relación con la longitud de onda de la radiación de microondas empleada. De manera preferida, n es un número entero de 1 a 200, de manera especialmente preferida de 2 a 100, en particular de 4 a 50, especialmente de 3 a 20, tal como por ejemplo tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve o diez.

La modalidad E_{01n} del resonador de cavidad se designa en la lengua inglesa también como modo TM_{01n} , véase por ejemplo la cita bibliográfica de K. Lange, K.H. Löcherer, Taschenbuch der Hochfrequenztechnik" (Libro de bolsillo de la técnica de alta frecuencia), tomo 2, páginas K21 y siguientes.

5 La irradiación de la energía de microondas en el conductor hueco que actúa como un sistema aplicador de microondas se puede efectuar a través de unos agujeros o de unas rendijas dimensionados/as de una manera adecuada. En una forma de realización especialmente preferida conforme al invento, la irradiación con microondas de la mezcla de reacción se efectúa en un tubo de reacción, que se encuentra situado dentro de un conductor hueco con una transición coaxial de las microondas. Unas disposiciones de microondas especialmente preferidas para este procedimiento están constituidas por un resonador de cavidad, por una disposición de acoplamiento para la incorporación y el acoplamiento de un campo de microondas en el resonador de cavidad, y por dos paredes frontales situadas enfrentadas entre sí, cada una con un orificio, para guiar al tubo de reacción a través del resonador. La incorporación y el acoplamiento de las microondas en el resonador de cavidad se efectúa de manera preferida a través de una barra de acoplamiento, que penetra dentro del resonador de cavidad. De manera preferida, la barra de acoplamiento está estructurada como un tubo conductor interno, de manera preferida metálico, que actúa como una antena de acoplamiento. En una forma especialmente preferida de realización, esta barra de acoplamiento penetra dentro del resonador de cavidad a través de uno de los orificios situados por la parte frontal. De manera especialmente preferida, el tubo de reacción sigue al tubo conductor interno de la transición coaxial y especialmente es conducido a través de su cavidad en el resonador de cavidad. De manera preferida, el tubo de reacción se alinea axialmente con un eje central de simetría del resonador de cavidad. Para esto, el resonador de cavidad tiene de manera preferida en cada caso un orificio céntrico junto a dos paredes frontales opuestas para hacer pasar a su través el tubo de reacción.

25 La alimentación de las microondas en la barra de acoplamiento o respectivamente en el tubo conductor interno, que actúa como una antena de acoplamiento, se puede efectuar por ejemplo mediante una conducción coaxial de conexión. En una forma preferida de realización, el campo de microondas se aporta al resonador a través de un conductor hueco, siendo introducido dentro del conductor hueco el extremo de la barra de acoplamiento, que sobresale desde el resonador de cavidad, en un orificio, que se encuentra situado en la pared del conductor hueco, y retirándose energía de microondas desde el conductor hueco y acoplándose en el resonador.

30 En una forma especial de realización, la irradiación con microondas de la mezcla de reacción se efectúa en un tubo de reacción transparente para las microondas, que se encuentra situado de manera axialmente simétrica dentro de un conductor hueco redondo E_{01n} con una transición coaxial de las microondas. En este caso, el tubo de reacción es conducido en el resonador de cavidad a través de la cavidad de un tubo conductor interno, que actúa como una antena de acoplamiento. En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas de la mezcla de reacción se efectúa en un tubo de reacción transparente para las microondas, que es conducido a través de un resonador de cavidad E_{01n} con una alimentación axial de las microondas, habiéndose de dimensionar la longitud del resonador de cavidad de tal manera que se formen $n = 2$ o más puntos máximos de campo de la microonda. En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas de la mezcla de reacción se efectúa en un tubo de reacción transparente para las microondas, que es guiado a través de un resonador de cavidad E_{01n} con una alimentación axial de las microondas, habiéndose de dimensionar la longitud del resonador de cavidad de tal manera que resulte una onda estacionaria con $n = 2$ o más puntos máximos de campo de la microonda. En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas de la mezcla de reacción se efectúa en un tubo de reacción transparente para las microondas, que se encuentra situado de manera axialmente simétrica dentro de un resonador de cavidad E_{01n} cilíndrico circular con una transición coaxial de las microondas, habiéndose de dimensionar la longitud del resonador de cavidad de tal manera que resulten $n = 2$ o más puntos máximos de campo de la microonda. En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas de la mezcla de reacción se efectúa en un tubo de reacción transparente para las microondas, que se encuentra situado de manera axialmente simétrica dentro de un resonador de cavidad E_{01n} cilíndrico circular con una transición coaxial de las microondas, habiéndose de dimensionar la longitud del resonador de cavidad de tal manera que resulte una onda estacionaria con $n = 2$ o más puntos máximos de campo de la microonda.

55 Los generadores de microondas, tales como por ejemplo el magnetrón, el clistrón y el girotrón son conocidos para un experto en la especialidad.

Los tubos de reacción, empleados para la realización del procedimiento conforme al invento, son fabricados de manera preferida a base de un material que se funde a altas temperaturas, ampliamente transparente para las microondas. De manera especialmente preferida, se emplean unos tubos de reacción no metálicos. Por el concepto de "ampliamente transparentes para las microondas" se entienden en este contexto unos materiales, que absorben lo menor cantidad posible de la energía de microondas y la transforman en calor. Como medida de la capacidad de una sustancia para absorber la energía de microondas y transformarla en calor, se utiliza frecuentemente el factor de pérdida dieléctrica $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$. El factor de pérdida dieléctrica $\tan \delta$ se define como la relación entre la pérdida dieléctrica ϵ'' y la constante dieléctrica ϵ' . Ejemplos de los valores de $\tan \delta$ de diversos materiales se reproducen por ejemplo en la obra de D. Bogdal, Microwave-assisted Organic Synthesis (Síntesis orgánica ayudada por microondas), Elsevier 2005. Para unos tubos de reacción adecuados conforme al invento se prefieren unos materiales con unos valores de $\tan \delta$, medidos a 2,45 GHz y 25 °C, de por debajo de 0,01, en particular de por

debajo de 0,005 y especialmente de por debajo de 0,001. Como unos preferidos materiales transparentes para las microondas y térmicamente estables entran en consideración en primer lugar unos materiales constituidos sobre una base mineral tales como por ejemplo cuarzo, óxido de aluminio, zafiro, óxido de zirconio, nitruro de silicio y compuestos similares. También unos materiales sintéticos térmicamente estables, tales como en particular unos

5 polímeros fluorados, tales como, por ejemplo, teflón, y unos materiales sintéticos técnicos, tales como un polipropileno, o unas poli(aril-éter-cetonas) tales como, por ejemplo, una poli(éter-éter-cetona) (PEEK) reforzada con fibras de vidrio son adecuados como materiales para los tubos. Con el fin de resistir a las condiciones de temperatura durante la reacción, como materiales de los reactores se han acreditado en particular unos minerales

10 tales como cuarzo u óxido de aluminio, revestidos con estos materiales sintéticos.

Unos tubos de reacción especialmente adecuados para el procedimiento conforme al invento tienen un diámetro interno desde un milímetro hasta 50 cm, en particular situado entre 2 mm y 35 cm, y especialmente entre 5 mm y 15 cm, tal como por ejemplo entre 10 mm y 7 cm. Por el concepto de "tubos de reacción" se entienden en el presente contexto unos recipientes, cuya relación de la longitud al diámetro es mayor que 5, que de manera preferida está

15 situada entre 20 y 100.000, de manera especialmente preferida entre 20 y 10.000, tal como por ejemplo entre 30 y 1.000. Por el concepto de "la longitud del tubo de reacción" se entiende en este contexto el tramo del tubo de reacción, en el que se efectúa la irradiación con microondas. En el tubo de reacción pueden ser incorporados unos elementos perturbadores de la circulación y/u otros elementos mezcladores.

Unos resonadores de cavidad E_{01} especialmente adecuados para el procedimiento conforme al invento tienen de manera preferida un diámetro, que corresponde por lo menos a la mitad de la longitud de onda de la radiación de microondas utilizada. De manera preferida, el diámetro del resonador de cavidad es desde 1,0 hasta 10 veces mayor, de manera especialmente preferida desde 1,1 hasta 5 veces mayor, y en particular desde 2,1 hasta 2,6 veces mayor que la mitad de la longitud de onda de la radiación de microondas utilizada.

20 De manera preferida, el resonador de cavidad E_{01} tiene una sección transversal redonda, lo que se designa también como conductor hueco redondo E_{01} . De manera especialmente preferida, éste tiene una forma cilíndrica y especialmente una forma cilíndrica circular.

El tubo de reacción está provisto usualmente, por la entrada, de una bomba dosificadora así como de un manómetro y, por la salida, de un dispositivo de mantenimiento de la presión y de un intercambiador de calor. De esta manera, son posibles unas reacciones en un intervalo muy amplio de presiones y temperaturas.

30

La preparación de la mezcla de reacción a partir de un ácido carboxílico, un alcohol y un catalizador se puede llevar a cabo de manera continua, discontinua o también en procesos semi-discontinuos. Así, la preparación de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo en un proceso (semi)-discontinuo antepuesto, tal como por ejemplo en un recipiente con sistema agitador. En una forma preferida de realización, los eductos (productos de partida), el ácido carboxílico y el alcohol, así como el catalizador, eventualmente diluidos, independientemente unos de otros, con disolventes, son mezclados tan sólo poco antes de la entrada en el tubo de reacción. El catalizador se puede añadir a la mezcla de reacción como tal o en forma de una mezcla con uno de los eductos. Así, se ha acreditado especialmente, llevar a cabo la mezcladura del ácido carboxílico, del alcohol y del catalizador en un tramo de mezcladura, desde el cual la mezcla de reacción es transportada dentro del tubo de reacción. De manera adicionalmente preferida, los eductos y el catalizador son aportados al procedimiento conforme al invento en una forma líquida. Para esto, se pueden emplear unos eductos de más alto punto de fusión y/o más altamente viscosos, por ejemplo, en el estado fundido y/o mezclados con disolventes, por ejemplo como una solución, una dispersión o una emulsión. El catalizador se añade a uno de los eductos o también a la mezcla de los eductos antes de la entrada en el tubo de reacción. También unos sistemas heterogéneos se pueden hacer reaccionar según el procedimiento conforme al invento, siendo necesarios unos correspondientes dispositivos técnicos para el transporte del material de reacción.

35

La mezcla de reacción se puede alimentar dentro del tubo de reacción o bien junto al extremo conducido a través del tubo conductor interno así como también junto al extremo opuesto. La mezcla de reacción se puede conducir, como consecuencia de ello, a través del sistema aplicador de microondas de una manera paralela o antiparalela con respecto a la dirección de propagación de las microondas.

50

Mediante variación de la sección transversal del tubo, de la longitud de la zona de irradiación (por este concepto se entiende el tramo del tubo de reacción, en el que el material de reacción es sometido a la irradiación con microondas), de la velocidad de circulación, de la geometría del resonador de cavidad así como de la potencia irradiada de microondas se ajustan las condiciones de reacción preferiblemente de tal manera, que la temperatura máxima de reacción sea alcanzada del modo más rápido que sea posible y que el período de tiempo de permanencia a la temperatura máxima permanezca siendo tan breve que aparezcan tan pocas reacciones secundarias o consecutivas como sea posible. Para la compleción de la reacción, eventualmente después de un enfriamiento intermedio, el material de reacción puede pasar varias veces a través del tubo de reacción. En el caso de unas reacciones que transcurren más lentamente, se ha acreditado con frecuencias el hecho de mantener el producto de reacción a la temperatura de reacción todavía durante un cierto período de tiempo después de haber abandonado el tubo de reacción. En muchos casos se ha acreditado que el producto de reacción sea enfriado inmediatamente después de haber abandonado el tubo de reacción, p.ej. mediante una refrigeración por la camisa

55

60

65

envolvente o mediante una descompresión. También se ha acreditado desactivar al catalizador inmediatamente después de que éste haya abandonado el tubo de reacción. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante una neutralización o, en el caso de unas reacciones catalizadas heterogéneamente, mediante una filtración.

5 De manera preferida, el aumento de la temperatura condicionado por la irradiación con microondas se puede limitar a como máximo 500 °C, por ejemplo mediante regulación de la intensidad de las microondas, y de la velocidad de circulación de paso y/o mediante refrigeración del tubo de reacción, por ejemplo mediante una corriente de nitrógeno. Se ha acreditado especialmente la realización de la reacción a unas temperaturas comprendidas entre 120 °C y como máximo 400 °C, y especialmente entre 150 °C y como máximo 300 °C, tal como, por ejemplo, a unas
10 temperaturas comprendidas entre 180 °C y 270 °C.

La duración de la irradiación con microondas depende de diversos factores tales como, por ejemplo, la geometría del tubo de reacción, la energía irradiada de microondas, la reacción especial y el deseado grado de conversión. Usualmente, la irradiación con microondas se lleva a cabo en el transcurso de un período de tiempo de menos que
15 30 minutos, de manera preferida de entre 0,01 segundos y 15 minutos, de manera especialmente preferida de entre 0,1 segundos y 10 minutos, y en particular de entre un segundo y 5 minutos, tal como, por ejemplo, de entre 5 segundos y 2 minutos. La intensidad (potencia) de la radiación de microondas se ajusta en este caso de tal manera que el material de reacción tenga la temperatura máxima deseada al abandonar el resonador de cavidad. En una forma preferida de realización, el producto de reacción, directamente después de haberse terminado la irradiación
20 con microondas, es enfriado del modo más rápido que sea posible a unas temperaturas situadas por debajo de 120 °C, de manera especialmente preferida por debajo de 100 °C y especialmente por debajo de 60 °C.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo a unas presiones comprendidas entre 1 bar (la presión atmosférica) y 500 bares, de manera especialmente preferida entre 1,5 bares y 200 bares, en particular entre 3 bares y 150 bares
25 y especialmente entre 10 bares y 100 bares, tal como, por ejemplo, entre 15 bares y 50 bares. Se ha acreditado especialmente el hecho de trabajar bajo una presión elevada, trabajándose por encima de la temperatura de ebullición (a la presión normal) de los eductos, de los productos, del disolvente que está eventualmente presente y/o del agua de reacción formada durante la reacción. De manera especialmente preferida, la presión se ajusta tan alta que la mezcla de reacción permanezca en el estado líquido durante la irradiación con microondas y no hierva.
30

Para la evitación de unas reacciones secundarias y para la preparación de unos productos lo más puros que sean posibles, se ha acreditado el hecho de manipular los eductos y los productos en presencia de un gas protector inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno, argón o helio.

35 Si bien los eductos, el ácido carboxílico y el alcohol, conducen frecuentemente a unas mezclas de reacción bien manipulables, en muchos casos se ha acreditado el hecho de trabajar en presencia de disolventes con el fin de, por ejemplo, disminuir la viscosidad del medio de reacción y/o de fluidizar la mezcla de reacción, en particular si ésta es heterogénea. Para esto, en principio se pueden emplear todos los disolventes, que son inertes en las condiciones de reacción usadas y que no reaccionan con los eductos o respectivamente con los productos formados. Un factor
40 importante en el caso de la elección de los disolventes adecuados es su polaridad que, por una parte, determina las propiedades de disolución y, por otra parte, determina la magnitud de la interacción con una radiación de microondas. Un factor especialmente importante en el caso de la elección de unos disolventes adecuados es su pérdida dieléctrica ϵ'' . La pérdida dieléctrica ϵ'' describe la proporción de la radiación de microondas, que es transformada en calor en el caso de la interacción de una sustancia con la radiación de microondas. El valor citado
45 en último lugar se ha acreditado como un criterio especialmente importante para la idoneidad de un disolvente para la realización del procedimiento conforme al invento.

Se ha acreditado especialmente el hecho de trabajar en el seno de unos disolventes, que muestran una absorción de las microondas lo más pequeña que sea posible y que, por consiguiente, sólo proporcionan una pequeña
50 aportación al calentamiento del sistema de reacción. Unos disolventes preferidos para el procedimiento conforme al invento poseen una pérdida dieléctrica ϵ'' medida a la temperatura ambiente y a 2.450 MHz, de menos que 10, y de manera preferida de menos que 1, tal como, por ejemplo, de menos que 0,5. Una recopilación acerca de la pérdida dieléctrica de diversos disolventes se encuentra por ejemplo en la cita bibliográfica "Microwave Synthesis" (Síntesis con microondas) de B. L. Hayes, CEM Publishing 2002. Para el procedimiento conforme al invento son adecuados
55 en particular unos disolventes con unos valores de ϵ'' situados por debajo de 10, tales como N-metil-pirrolidona, N,N-dimetil-formamida o acetona, y en particular unos disolventes con unos valores de ϵ'' situados por debajo de 1. Ejemplos de unos disolventes especialmente preferidos con unos valores de ϵ'' situados por debajo de 1 son ciertos hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, tales como por ejemplo tolueno, xileno, etilbenceno, tetralina, hexano, ciclohexano, decano, pentadecano, decalina así como unas mezclas comerciales de hidrocarburos tales como
60 fracciones de bencina, queroseno, Solvent Naptha, y los tipos [®]Shellsol AB, Solvesso[®] 150, Solvesso[®] 200, Exxsol[®], Isopar[®] y Shellsol[®]. Unas mezclas de disolventes, que tienen unos valores de ϵ'' situados de manera preferida por debajo de 10 y especialmente por debajo de 1, son igualmente preferidas para la realización del procedimiento conforme al invento.

65 En otra forma preferida de realización, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en el seno de unos disolventes con unos más altos valores de ϵ'' , de por ejemplo 5 y más altos, tales como en particular con unos

valores de ϵ'' de 10 y más altos. Esta forma de realización se ha acreditado en particular en el caso de la conversión química de unas mezclas de reacción, que muestran por sí solas, es decir sin la presencia de agentes disolventes y/o de dilución, una absorción solamente muy pequeña de las microondas. Así, esta forma de realización se ha acreditado en particular en el caso de unas mezclas de reacción, que tienen una pérdida dieléctrica ϵ'' de menos que 10 y de manera preferida de menos que 1. El calentamiento acelerado de la mezcla de reacción, que se observa frecuentemente por medio de la adición de disolventes, requiere sin embargo ciertas medidas técnicas para el mantenimiento de la temperatura máxima.

Siempre y cuando que se trabaje en presencia de disolventes, la proporción de éstos en la mezcla de reacción está situada de manera preferida entre 1 y 95 % en peso, de manera especialmente preferida entre 2 y 90 % en peso, especialmente entre 5 y 85 % en peso, y en particular entre 10 y 75 % en peso, tal como, por ejemplo, entre 30 y 60 % en peso. De manera especialmente preferida, la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolventes.

En otra forma preferida de realización, a la mezcla de reacción se le añaden unas sustancias que absorben fuertemente las microondas y que son insolubles en ella. Éstas conducen a un fuerte calentamiento local de la mezcla de reacción y como consecuencia de ello, a unas reacciones aceleradas adicionalmente. Un adecuado colector de calor de este tipo es, por ejemplo, el grafito.

Por el concepto de "microondas" se designan unos rayos electromagnéticos con una longitud de onda situada entre aproximadamente 1 cm y 1 m, y con unas frecuencias situadas entre aproximadamente 300 MHz y 30 GHz. Este intervalo de frecuencias es adecuado en principio para el procedimiento conforme al invento. De manera preferida, para el procedimiento conforme al invento se utiliza una radiación de microondas con las frecuencias permitidas para unos usos industriales, científicos, médicos, domésticos o similares, tales como, por ejemplo, con unas frecuencias de 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz o 24,12 GHz.

La potencia de microondas que debe de ser irradiada en el resonador de cavidad para la realización del procedimiento conforme al invento depende en particular de la temperatura de reacción pretendida, pero también de la geometría del tubo de reacción y, por consiguiente, del volumen de reacción así como de la velocidad de circulación de paso del material de reacción a través de la zona de calentamiento. Ella se sitúa usualmente entre 200 W y varios 100 kW, y en particular entre 500 W y 100 kW, tal como por ejemplo entre 1 kW y 70 kW. Ella puede ser producida por uno o varios generadores de microondas.

En una forma preferida de realización, la reacción se lleva a cabo en un tubo químicamente inerte, resistente a la presión, conduciendo el agua de reacción que se forma así como eventualmente los eductos y, si es que esté presente, un disolvente, a una acumulación de la presión. Después de haberse terminado la reacción, la sobrepresión se puede utilizar mediante descompresión para la volatilización y la separación del agua de reacción, de los eductos en exceso así como eventualmente del disolvente y/o para el enfriamiento del producto de reacción. En otra forma de realización, el agua de reacción formada es separada después del enfriamiento y/o de la descompresión mediante unos procedimientos usuales tales como, por ejemplo, una separación de fases, una destilación, una separación por arrastre, una evaporación súbita y/o una absorción.

Para la consecución de unos grados de conversión especialmente altos, en muchos casos se ha acreditado el hecho de someter al producto de reacción obtenido, después de haber eliminado el agua de reacción, así como eventualmente después de haber descargado el producto y/o el producto secundario, de nuevo a una irradiación con microondas, debiéndose de complementar eventualmente la relación de los reaccionantes empleados en cuanto a los eductos consumidos o deficitarios.

Las ventajas del procedimiento conforme al invento se encuentran en una irradiación muy uniforme del material de reacción en el centro de un campo simétrico de microondas dentro de un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal está situado en la dirección de propagación de las microondas de un sistema aplicador monomodal de microondas, y en particular dentro de un resonador de cavidad E_{01} , por ejemplo con una transición coaxial. En este caso, el diseño del reactor conforme al invento permite la realización de unas reacciones también en el caso de unas presiones y/o unas temperaturas muy altas. Mediante el aumento de la temperatura y/o de la presión se observa un manifiesto aumento del grado de conversión y del rendimiento también en comparación con los conocidos reactores de microondas, sin que se llegue en este caso a unas indeseadas reacciones secundarias y/o descoloraciones. Sorprendentemente, en este caso se consigue un muy alto grado de efecto en el caso del aprovechamiento de la energía de microondas irradiada en el resonador de cavidad, que se sitúa usualmente por encima de 50 %, frecuentemente por encima de 80 %, parcialmente por encima de 90 % y en casos especiales por encima de 95 %, tal como por ejemplo por encima de 98 % de la potencia irradiada de microondas y, por consiguiente, ofrece unas ventajas económicas así como también ecológicas en comparación con los procedimientos de preparación convencionales así como también en comparación con los procedimientos de microondas del estado de la técnica.

El procedimiento conforme al invento permite, además de ello, una conducción controlada, segura y reproducible de la reacción. Puesto que el material de reacción se mueve en el tubo de reacción paralelamente a la dirección de propagación de las microondas, unos conocidos fenómenos de sobrecalentamiento debidos a unas distribuciones incontrolables del campo, que conducen a sobrecalentamientos locales por unas intensidades alternantes del campo

de microondas, por ejemplo, en las cúspides de ondas y en los puntos de nudo, son compensados por el movimiento de fluidez del material de reacción. Las mencionadas ventajas permiten también trabajar con unas altas potencias de microondas de más que 1 kW tales como por ejemplo de 2 a 10 kW y en particular de 5 a 100 kW, y en parte también más altas y, por consiguiente, en combinación con un período de tiempo de permanencia solamente breve en el resonador de cavidad, realizar unas grandes cantidades de producción de 100 y más toneladas por año en una instalación.

En este contexto fue sorprendente el hecho de que, a pesar del solamente muy breve período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el campo de microondas en el tubo de circulación atravesado de manera continua, tenga lugar una esterificación muy amplia con unos grados de conversión por lo general de más que 80 %, frecuentemente también de más que 90 %, tal como por ejemplo de más que 95 %, referidos al componente empleado en un déficit, sin la formación de cantidades dignas de mención de productos secundarios. Además, fue sorprendente el hecho de que los grados de conversión mencionados se pueden conseguir en estas condiciones de reacción sin realizar una separación del agua de reacción formada en el caso de la esterificación. En el caso de una correspondiente conversión química de estas mezclas de reacción en un tubo de circulación con el mismo dimensionamiento, mediando un calentamiento térmico por la camisa de envoltura, para la consecución de unas temperaturas de reacción adecuadas se requieren unas temperaturas extremadamente altas de las paredes, que conducían a la formación de unos polímeros indefinidos y de unas especies teñidas, pero que en el mismo intervalo de tiempo dan lugar a una formación manifiestamente más pequeña del éster. Por lo demás, los productos preparados según el procedimiento conforme al invento poseen unos contenidos muy bajos de metales sin que se requiera un tratamiento ulterior de los productos en bruto. Así, los contenidos de metales de los productos preparados según el procedimiento conforme al invento, referidos al hierro como elemento principal, están situados usualmente por debajo de 25 ppm, de manera preferida por debajo de 15 ppm, especialmente por debajo de 10 ppm, tal como, por ejemplo, entre 0,01 y 5 ppm de hierro.

El procedimiento conforme al invento permite, por consiguiente, una preparación muy rápida, ahorrativa de energía y barata, de unos ésteres de ácidos carboxílicos, en unos altos rendimientos y con una alta pureza, en unas cantidades de gran escala técnica. En el caso de este procedimiento - junto al agua de reacción - no resultan cantidades esenciales algunas de productos secundarios. Unas reacciones tan rápidas y selectivas no se pueden conseguir según los métodos clásicos y no eran de esperar solamente por medio de un calentamiento a altas temperaturas.

Ejemplos

Las conversiones químicas de las mezclas de reacción mediando una irradiación con microondas se efectuaron en un tubo de material cerámico (de 60 x 1 cm), que se encontraba de manera axialmente simétrica dentro de un resonador de cavidad cilíndrico (de 60 x 10 cm). Junto a uno de los lados frontales del resonador de cavidad, el tubo de material cerámico discurría a través de la cavidad de un tubo conductor interno, que actuaba como una antena de acoplamiento. El campo de microondas producido por un magnetrón, con una frecuencia de 2,45 GHz, se incorporó y acopló mediante la antena de acoplamiento en el resonador de cavidad (sistema aplicador de cavidad E₀₁; monomodal), en el que se formaba una onda estacionaria.

La potencia de microondas se ajustó a lo largo de la duración del ensayo en cada caso de tal manera que la temperatura deseada del material de reacción junto al extremo de la zona de irradiación fuese mantenida constante. Las potencias de microondas mencionadas en las descripciones de los ensayos representan, por lo tanto, el valor medio cronológico de la potencia irradiada de microondas. La medición de la temperatura de la mezcla de reacción se llevó a cabo directamente después de haber abandonado la zona de irradiación (un tramo de aproximadamente 15 cm en un capilar aislado de acero inoxidable, Ø 1 cm) mediante un sensor de la temperatura Pt100. La energía de microondas no absorbida directamente por la mezcla de reacción fue reflejada en el lado frontal del resonador de cavidad situado opuestamente a la antena de acoplamiento; la energía de microondas, tampoco absorbida por la mezcla de reacción en el caso del reflujo y que era reflejada de retorno en dirección hacia el magnetrón, se condujo con ayuda de un sistema de prismas (circulador) a un recipiente que contenía agua. A partir de la diferencia entre la potencia irradiada y el calentamiento de esta carga de agua se calculó la energía de microondas introducida en el material de reacción.

Mediante una bomba de alta presión y una adecuada válvula de descompresión, la mezcla de reacción fue sometida en el tubo de reacción a una presión de trabajo tal que era suficiente como para mantener siempre en el estado líquido a todos los eductos y productos o respectivamente a todos los productos de la condensación. Las mezclas de reacción preparadas a partir de un ácido carboxílico y de un alcohol se bombearon con un caudal de circulación constante a través del tubo de reacción y el período de tiempo de permanencia en la zona de irradiación se ajustó mediante modificación de la velocidad de circulación.

La analítica de los productos se efectuó mediante una espectroscopía de ¹H-RMN a 500 MHz en CDCl₃. La determinación de los contenidos de hierro se efectuó mediante una espectroscopía de absorción atómica.

Ejemplo 1: Preparación de acetato de butilo

En un autoclave Büchi con sistema de agitación, con una capacidad de 10 l, provisto de un agitador, un termómetro interno y un dispositivo de compensación de la presión, se dispusieron previamente 3,56 kg (48 moles) de n-butanol y se mezclaron con 1,44 kg de ácido acético (24 moles) así como con 0,05 kg de ácido metanosulfónico.

La mezcla así obtenida se bombeó de manera continua con un caudal de 5 l/h a través del tubo de reacción con una presión de trabajo de 25 bares, y se sometió a una potencia de microondas de 2,7 kW, de la que era absorbido un 91 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación fue de aproximadamente 35 segundos. Junto al extremo del tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 275 °C. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente con un intercambiador intensivo de calor directamente después de haber abandonado el reactor, y para la neutralización del catalizador se mezcló con una solución de hidrógeno-carbonato.

Se consiguió un grado de conversión de 84 % del valor teórico. El producto de reacción era prácticamente incoloro y contenía < 2 ppm de hierro. Después de una separación por destilación del agua y de los eductos no convertidos químicamente así como de una destilación del producto se obtuvieron 2,25 kg de acetato de butilo con una pureza de > 99 %.

Ejemplo 2: Preparación del éster metílico de ácido hexanoico

En un autoclave Büchi con sistema de agitación, con una capacidad de 10 l, provisto de un agitador, un termómetro interno y un dispositivo de compensación de la presión, se dispusieron previamente 4,94 kg (43 moles) de ácido hexanoico y se mezclaron con 2,56 kg (80 moles) de metanol así como con 0,075 kg de ácido metanosulfónico.

La mezcla así obtenida se bombeó de manera continua con un caudal de 7,5 l/h a través del tubo de reacción con una presión de trabajo de 35 bares, y se sometió a una potencia de microondas de 3,0 kW, de la que era absorbido un 90 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación fue de aproximadamente 23 segundos. Junto al extremo del tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 279 °C.

La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente con un intercambiador intensivo de calor directamente después de haber abandonado el reactor. Después de una neutralización del catalizador con una solución de hidrógeno-carbonato, de una separación de las fases y una separación por destilación del agua restante y del metanol en exceso, se obtuvieron 5,09 kg del éster metílico de ácido hexanoico (91 % del valor teórico) con un índice de acidez residual de 0,5 mg de KOH/g. El producto de reacción era ligeramente amarillento y el contenido de hierro del producto estaba situado por debajo de 3 ppm.

Ejemplo 3: Preparación del éster metílico de ácido metacrílico

En un autoclave Büchi con sistema de agitación, con una capacidad de 10 l, provisto de un agitador, un termómetro interno y un dispositivo de compensación de la presión, se dispusieron previamente 4,8 kg (56 moles) de ácido metacrílico y se mezclaron con 2,7 kg (84 moles) de metanol, con 1,5 g de fenotiazina (el agente inhibidor) así como con 0,075 kg de ácido metanosulfónico.

La mezcla así obtenida se bombeó de manera continua con un caudal de 7,5 l/h a través del tubo de reacción con una presión de trabajo de 35 bares, y se sometió a una potencia de microondas de 3,6 kW, de la que era absorbido un 95 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación fue de aproximadamente 23 segundos. Junto al extremo del tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 249 °C. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente con un intercambiador intensivo de calor directamente después de haber abandonado el reactor.

Se consiguió un grado de conversión de 82 % del valor teórico. El producto de reacción era ligeramente amarillento. Después de una neutralización del catalizador con una solución de hidrógeno-carbonato, de una separación por destilación del agua y de los eductos no convertidos químicamente así como de una destilación del producto, se obtuvieron 4,32 kg de metacrilato de metilo con una pureza de > 99 %.

Ejemplo 4: Preparación del éster estearílico de ácido acrílico

En un autoclave Büchi con sistema de agitación, con una capacidad de 10 l, provisto de un agitador, un termómetro interno y un dispositivo de compensación de la presión, se dispusieron previamente 3,6 kg (50 moles) de ácido acrílico y se mezclaron con 6,8 kg (25 moles) de alcohol estearílico y con 3 g de fenotiazina (el agente inhibidor)

La mezcla así obtenida se bombeó de manera continua con un caudal de 4 l/h a través del tubo de reacción con una presión de trabajo de 27 bares, y se sometió a una potencia de microondas de 3,1 kW, de la que era absorbido un 90 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación fue de aproximadamente 43 segundos. Junto al extremo del tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 254 °C. La mezcla de reacción se enfrió a 60 °C con un intercambiador intensivo de calor directamente después de haber abandonado el reactor.

Se consiguió un grado de conversión de 93 % del valor teórico. El producto de reacción estaba teñido con un color amarillento. Después de una separación por destilación del ácido acrílico en exceso, se obtuvieron 7,34 kg de acrilato de estearilo con una pureza de > 97 %.

Ejemplo 5: Preparación del éster undecílico de ácido 2-hidroxi-propanoico

En un autoclave Büchi con sistema de agitación, con una capacidad de 10 l, provisto de un agitador, un termómetro interno y un dispositivo de compensación de la presión, se dispusieron previamente 2,25 kg de ácido láctico (en forma de una solución acuosa al 90 %, 22,5 moles) y se mezclaron con 7,75 kg de alcohol undecílico (Exxal® de la entidad Exxon, 45 moles) así como con 0,075 kg de ácido metanosulfónico.

La mezcla así obtenida se bombeó de manera continua con un caudal de 6 l/h a través del tubo de reacción con una presión de trabajo de 25 bares, y se sometió a una potencia de microondas de 3,7 kW, de la que era absorbido un 92 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación fue de aproximadamente 29 segundos. Junto al extremo del tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 267 °C. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente con un intercambiador intensivo de calor directamente después de haber abandonado el reactor.

Se consiguió un grado de conversión de 89 % del valor teórico. El producto de reacción era incoloro. Después de una neutralización del catalizador con una solución de hidrógeno-carbonato y de una separación por destilación del agua de reacción y de los eductos no convertidos químicamente, después de una destilación en vacío a 1 mbar y 170 °C, se obtuvieron 4,7 kg del éster undecílico de ácido láctico con una pureza de > 98,5 %.

Ejemplo 6: Preparación del éster 2-etil-hexílico de ácido 2-hidroxi-propanoico

En un autoclave Büchi con sistema de agitación, con una capacidad de 10 l, provisto de un agitador, un termómetro interno y un dispositivo de compensación de la presión, se dispusieron previamente 2,5 kg de ácido láctico (en forma de una solución acuosa al 90 %, 25 moles) y se mezclaron con 6,5 kg de 2-etil-hexanol (50 moles) así como con 0,075 kg de ácido metanosulfónico.

La mezcla así obtenida se bombeó de manera continua con un caudal de 6 l/h a través del tubo de reacción con una presión de trabajo de 25 bares, y se sometió a una potencia de microondas de 3,2 kW, de la que era absorbido un 94 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación fue de aproximadamente 29 segundos. Junto al extremo del tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 271 °C. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente con un intercambiador intensivo de calor directamente después de haber abandonado el reactor.

Se consiguió un grado de conversión de 92 % del valor teórico. El producto de reacción era incoloro. Después de una neutralización del catalizador con una solución de hidrógeno-carbonato y de una separación por destilación del agua de reacción y de los eductos no convertidos químicamente, después de una destilación en vacío, se obtuvieron 4,52 kg del éster 2-etil-hexílico de ácido láctico con una pureza de > 99 %.

Ejemplo 7: Preparación de un poli(ácido 2-hidroxi-propanoico)

En un autoclave Büchi con sistema de agitación, con una capacidad de 10 l, provisto de un agitador, un termómetro interno y un dispositivo de compensación de la presión, se dispusieron previamente 5,0 kg de ácido láctico (en forma de una solución acuosa al 90 %, 50 moles), y se mezclaron con 10 g de ácido sulfúrico concentrado (al 0,2 % en peso) y se calentaron a 60°C. La solución de ácido láctico se bombeó de manera continua en un caudal de 3,5 l/h a través del tubo de reacción, a una presión de trabajo de 25 bares, y se sometió a una potencia de microondas de 3,4 kW, de la que era absorbido un 92 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación fue de aproximadamente 50 segundos. Junto al extremo del tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 235 °C. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente con un intercambiador intensivo de calor, directamente después de haber abandonado el reactor.

Se consiguió un grado de conversión, referido a las funcionalidades empleadas de COOH (medidas mediante una valoración del índice de acidez), de 72 % del valor teórico, lo que corresponde a un grado promedio de polimerización de aproximadamente 4. El producto de reacción era desde incoloro hasta ligeramente amarillento y manifiestamente viscoso.

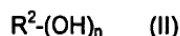
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, en el que se hace reaccionar por lo menos un ácido carboxílico alifático de la fórmula (I)



5 en la que R^1 representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 50 átomos de carbono eventualmente sustituido,

con por lo menos un alcohol de la fórmula (II)



10 en la que
 R^2 representa un radical hidrocarbilo con 1 hasta 100 átomos de C eventualmente sustituido y
 n representa un número de 1 a 10,
 en presencia de por lo menos un catalizador de esterificación mediando una irradiación con microondas en un tubo
 15 de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un sistema aplicador monomodal de microondas, para dar el éster, en cuyo caso la irradiación con microondas de la mezcla de reacción se efectúa en un tubo de reacción ampliamente transparente para las microondas, que está situado dentro de un conductor hueco unido con un generador de microondas a través de unos conductores de ondas.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sistema aplicador de microondas está estructurado como un resonador de cavidad.

25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en el que el sistema aplicador de microondas está estructurado como un resonador de cavidad del tipo de reflexión.

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que el tubo de reacción se alinea axialmente con un eje central de simetría del conductor hueco.

30 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que la irradiación de la mezcla de reacción se efectúa dentro de un resonador de cavidad con una transición coaxial de las microondas.

6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que el resonador de cavidad se hace funcionar en la modalidad E_{01n} , siendo n un número entero de 1 a 200.

35 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en el que dentro del resonador de cavidad se forma una onda estacionaria.

40 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en el que el material de reacción es calentado por la irradiación con microondas a unas temperaturas comprendidas entre 120 y 500 °C.

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que la irradiación con microondas se efectúa a unas presiones situadas por encima de la presión atmosférica.

45 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que R^1 es un radical hidrocarbilo alifático con 2 hasta 30 átomos de C eventualmente sustituido.

50 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, en el que en el que R^1 es un radical alquilo saturado con 1, 2, 3 o 4 átomos de C eventualmente sustituido.

12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, en el que R^1 representa un grupo alqueno con 2 hasta 4 átomos de carbono eventualmente sustituido.

55 13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12, en el que R^1 lleva por lo menos un sustituyente adicional escogido entre un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo y/o un grupo arilo de $\text{C}_5\text{-C}_{20}$.

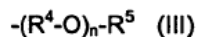
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, en el que R^1 representa un radical hidrocarbilo alifático con 5 hasta 50 átomos de C eventualmente sustituido.

60 15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, en el que R^2 representa un radical alifático con 2 hasta 24 átomos de carbono eventualmente sustituido.

16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, en el que R^2 representa un grupo arilo de C_6-C_{12} eventualmente sustituido o un grupo heteroaromático con 5 hasta 12 miembros del anillo eventualmente sustituido.

5 17. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16, en el que R^2 lleva uno, dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos OH.

18. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, en el que R^2 representa unos radicales de la fórmula (III)



10 en la que
 R^4 representa un grupo alquileo con 2 hasta 18 átomos de C o mezclas de tales grupos,
 R^5 representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 hasta 24 átomos de C o un grupo de la fórmula $-R^4-NR^{10}R^{11}$,
 15 n representa un número comprendido entre 1 y 500, y
 R^{10} , R^{11} representan, independientemente uno de otro, un radical alifático con 1 hasta 24 átomos de C, un grupo arilo o heteroarilo con 5 hasta 12 miembros del anillo, un grupo poli(oxialquileo) con 1 hasta 50 unidades de poli(oxialquileo), derivándose las unidades de poli(oxialquileo) de unas unidades de óxidos de alquileo con 2 hasta 6 átomos de C, o R^{10} y R^{11} forman en común con el átomo de nitrógeno, con el que
 20 ellos están unidos, un anillo con 4, 5, 6 o más miembros del anillo.

19. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 18, en el que R^1 lleva un grupo hidroxilo y R^2 lleva un grupo carboxilo.

25 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que R^1 y R^2 tienen el mismo significado.

21. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 20, en el que el ácido carboxílico alifático (I) y el alcohol (II) se hacen reaccionar en la relación molar de 20:1 hasta 1:20, en cada caso referida a los equivalentes molares de los grupos carboxilo e hidroxilo.

30 22. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 21, el cual se lleva a cabo en presencia de catalizadores homogéneos, catalizadores heterogéneos o de mezclas de éstos.