

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 412**

51 Int. Cl.:

C07C 67/20 (2006.01)

C07C 67/22 (2006.01)

C07C 69/34 (2006.01)

C07C 69/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2007 E 07803845 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2061746**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de diésteres**

30 Prioridad:

18.07.2006 FR 0606510

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

19.12.2013

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40 RUE DE LA HAIE COQ
93306 AUBERVILLIERS, FR**

72 Inventor/es:

**LECONTE, PHILIPPE;
MARION, PHILIPPE y
JACQUOT, ROLAND**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 435 412 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 de fabricación de diésteres

5 [0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de diésteres a partir de compuestos imidas o dinitrilos.

[0002] Se refiere más en particular a un procedimiento de fabricación de compuestos diésteres a partir de compuestos dinitrilos, llevando a cabo una hidrólisis en fase de vapor de los compuestos dinitrilos.

10 [0003] Se refiere todavía más en particular a un procedimiento de fabricación de diésteres a partir de compuestos dinitrilos ramificados tales como el metilglutaronitrilo o los compuestos dinitrilos ramificados obtenidos como subproductos en el procedimiento de fabricación del adiponitrilo por hidrocianación del butadieno.

15 [0004] Los disolventes oxigenados a base de diésteres se usan cada vez más en sustitución de otros disolventes hidrocarbonados, clorados u oxigenados más agresivos para el medio ambiente.

[0005] En efecto, los disolventes diésteres tales como los comercializados con el nombre conocido de Rhodia Solv RDPE obtenidos a partir de una mezcla de ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico presentan la ventaja de tener un perfil toxicológico muy favorable y son biodegradables y fácilmente reciclables. Se han propuesto también en la solicitud de patente francesa no publicada n° 0602011 compuestos diésteres obtenidos a partir de compuestos ramificados y más en particular de una mezcla de metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo y adiponitrilo.

25 [0006] En esta patente se describe un procedimiento de fabricación, que consiste en hacer reaccionar los compuestos dinitrilos con un alcohol en presencia de un ácido mineral seguido de hidrólisis. Este procedimiento se conoce con el nombre de reacción de PINNER.

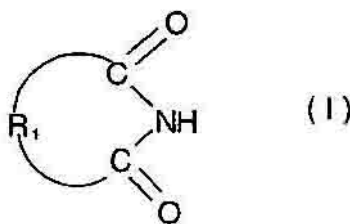
[0007] Sin embargo, en este procedimiento se obtiene una sal de amonio como subproducto.

30 [0008] El documento US2002/0173433 describe la preparación de diésteres a partir de 2-metilglutaronitrilo en presencia de un catalizador ácido, sin la formación de imidas como compuestos intermedios. El procedimiento descrito en este documento no comprende el uso de un catalizador sólido.

35 [0009] Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de diésteres a partir de compuestos dinitrilos que no presente los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior y en particular no genere efluentes o subproductos importantes y probablemente nocivos para el medio ambiente.

[0010] Para este propósito, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación en dos etapas de compuestos diésteres por reacción entre un compuesto imida de la siguiente fórmula general (I):

40



en la que: R_1 es un radical hidrocarbonado divalente que comprende de 2 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, con un alcohol de la siguiente fórmula general II:

45

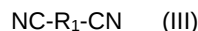
R_2OH (II)

[0011] En la que R_2 es un radical hidrocarbonado que puede comprender heteroátomos, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático o arialquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono.

50

[0012] El compuesto imida de fórmula (I) se obtiene por hidrólisis con ciclación de compuestos dinitrilos de la

siguiente fórmula general III:



5 en la que R_1 tiene el significado indicado antes.

[0013] Esta reacción de hidrólisis con ciclación se realiza en fase de vapor en presencia de un catalizador sólido.

10 **[0014]** El compuesto imida obtenido por hidrólisis del compuesto dinitrilo se puede separar ventajosamente del medio de reacción y purificar por las técnicas habituales. Sin embargo, también se puede usar directamente como reactivo en la etapa de reacción con un alcohol, el medio de reacción obtenido después de la etapa de hidrólisis, sin separación ni purificación.

15 **[0015]** El catalizador sólido usado para la reacción de hidrólisis con ciclación se selecciona del grupo que comprende óxidos metálicos tales como alúmina, óxido de titanio, heteropoliácidos, zeolitas de tipo pentasil y faujasita, arcillas, fosfatos metálicos, mezclas de sílice/alúmina y análogos.

20 **[0016]** Por lo tanto, las arcillas convenientes para la invención son en particular filosilicatos que se clasifican por grupos según su naturaleza y sus propiedades fisicoquímicas, entre cuyos grupos se pueden citar los caolines, serpentinas, esmectitas o montmorillonitas, ilitas o micas, glauconitas, cloritas o vermiculitas, atapulguitas o sepiolitas, arcillas de capas mixtas, alófanos o imogolitas y las arcillas con alto contenido de aluminio.

25 **[0017]** Algunas arcillas tienen una estructura laminar de red expandible. Presentan la particularidad de adsorber varios disolventes, en particular el agua, entre las láminas que las componen, lo que produce un hinchamiento del sólido seguido del debilitamiento de los enlaces electrostáticos entre las láminas. Estas arcillas pertenecen esencialmente al grupo de las esmectitas (o incluso al grupo de la montmorillonita) y algunas de ellas al grupo de las vermiculitas.

30 **[0018]** Su estructura está compuesta de láminas "elementales" de tres capas: dos capas simples de tetraedros de SiO_4 en las que una parte del silicio puede estar sustituido por otros cationes en posición tetraédrica, tales como Al^{3+} o según el caso Fe^{3+} , y entre estas dos capas de tetraedros, una capa de octaedros de oxígenos en el centro de los cuales se sitúan cationes metálicos tales como Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} . Esta capa octaédrica está constituida por un apilamiento compacto de oxígenos que proceden de los vértices de los tetraedros anteriores o de grupos hidroxilos OH. La red hexagonal compacta de estos oxígenos contiene 6 cavidades octaédricas.

35 **[0019]** Cuando los cationes metálicos ocupan 4 de estas cavidades (2 cavidades de 3 como en el caso del aluminio, por ejemplo), la capa se llama dioctaédrica; cuando ocupan todas las cavidades (3 cavidades de 3 como en el caso del magnesio, por ejemplo), la capa se llama trioctaédrica.

40 **[0020]** Las láminas elementales de estas arcillas son portadoras de cargas negativas que son compensadas por la presencia de cationes intercambiables, alcalinos tales como Li^+ , Na^+ , K^+ , alcalinotérreos tales como Mg^{2+} , Ca^{2+} , y según el caso ion hidronio H_3O^+ . Las esmectitas tienen densidades de carga en las láminas inferiores a las de las arcillas de tipo vermiculitas: aproximadamente 0,66 cargas por celdilla elemental frente a 1 a 1,4 cargas por celdilla elemental para las vermiculitas.

45 **[0021]** Los cationes de compensación son esencialmente sodio y calcio en las esmectitas, magnesio y calcio en las vermiculitas. Desde el punto de vista de las densidades de cargas, las esmectitas y vermiculitas son intermedias entre el talco y la pirofilita de una parte, cuyas láminas son neutras y por otra parte las micas, caracterizadas por una densidad de cargas importante en las láminas (aproximadamente 2 por celdilla elemental) compensadas en general por iones K^+ .

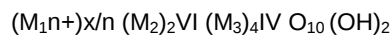
50 **[0022]** Los cationes interlaminares de las esmectitas y las vermiculitas se pueden sustituir bastante fácilmente por intercambio iónico por otros cationes tales como, por ejemplo, iones amonio o iones de metales alcalinotérreos o metales de tierras raras.

55 **[0023]** Las propiedades de hinchamiento de las arcillas dependen de diversos factores, entre ellos la densidad de carga y la naturaleza del catión de compensación.

[0024] Por lo tanto, las esmectitas cuya densidad de carga es menor que la de las vermiculitas, presentan

propiedades de hinchamiento claramente superiores a las de estas últimas, y por lo tanto constituyen una clase muy interesante de sólidos. La distancia de repetición o espaciado base representa la distancia más corta que separa dos motivos cristalográficos idénticos situados entre dos láminas adyacentes. El espaciado base de las esmectitas puede alcanzar así por hinchamiento valores que van de 1 nm a aproximadamente más de 2 nm.

5 **[0025]** Entre los silicatos filiformes "que se hinchan" de tipo esmectitas, se pueden citar los siguientes sólidos principales de fórmula general:



10 en la que M_1 es el catión interlaminar
 M_2 es el metal en posición octaédrica
 M_3 es el metal en posición tetraédrica
 x es el número de cargas aportadas por el catión M_1

15 Las esmectitas dioctaédricas
 montmorillonita $(H, Na, Ca_{1/2})_x (Mg_x Al_{2-x}) VI Si_4 IV O_{10} (OH)_2$
 beidellita $(H, Na, Ca_{1/2})_x Al_2 VI (Al_x Si_{4-x}) IV O_{10} (OH)_2$
 nontrolita $(H, Na, Ca_{1/2} \dots)_x (Fe, Al)_2 VI (Al_x Si_{4-x}) IV O_{10} (OH)_2$

20 Las esmectitas trioctaédricas
 hectorita $Na_x (Li_x Mg_{3-x}) VI Si_4 IV O_{10} (OH)_2$
 saponita $Na_x Mg_3 VI (Al_x Si_{4-x}) IV O_{10} (OH)_2$
 estevensita $Na_{2x} Mg_{3-x} VI Si_4 IV O_{10} (OH)_2$

25 **[0026]** Después de la adsorción hasta la saturación de agua o un disolvente polar orgánico en la esmectita, el espaciado interlaminar (entre dos láminas) es máximo. Puede alcanzar un valor cercano a 1 nm.

[0027] Por lo tanto, estos sólidos son potencialmente interesantes en catálisis puesto que su potencial superficie específica y acidez son elevadas.

[0028] Según un modo preferido de la invención, la arcilla que constituye el catalizador de ciclación de ésteres o amidas del ácido 6-aminocaproico en lactama es una esmectita. Más preferiblemente la arcilla es la montmorillonita.

35 **[0029]** Algunas arcillas desgraciadamente tienen el inconveniente de perder su carácter expandido por calentamiento a 100°C y por lo tanto no conservan el aumento de superficie específica resultante de su expansión. Es el caso en particular de las esmectitas.

[0030] Se han descrito diferentes procedimientos en la técnica anterior para introducir entre las láminas de las esmectitas pilares o puentes para obtener esmectitas pilarizadas que conservan un espaciado interlaminar elevado después de haberlas sometido a tratamiento térmico.

45 **[0031]** LAHAV, SHAMI y SHABTAI en *Clays and Clays Mineral*, vol. 26 (nº2), p. 107-115 (1978) y en la patente francesa 2.394.324, se ha descrito un procedimiento que consiste en introducir puentes constituidos por oligómeros de un hidróxido de metal, en particular de hidróxido de aluminio. La formación de puentes constituidos por oligómeros de hidróxidos mixtos de silicio y boro, se describe en la patente US 4.248.739. Se reivindica una técnica de pilarización de esmectitas por diálisis, con ayuda de hidróxidos de aluminio, cromo, circonio y titanio, etc. en la patente EP 0.073.718.

50 **[0032]** Estos procedimientos consisten, en principio, en poner en contacto la arcilla con una disolución que contiene especies iónicas más o menos oligomerizadas de tipo hidroxialumínicas (en el caso del aluminio). Esta operación se realiza en general, en disolución poco concentrada, a temperatura inferior a 80°C, y si es posible en ausencia de turbidez constituida por un principio de precipitación del hidróxido metálico. Las concentraciones del ion metálico y de la arcilla deben estar optimizadas para que haya formación de suficientes pilares sólidos y que la
 55 porosidad de la arcilla no disminuya mucho por la inserción de una cantidad demasiado grande de óxido metálico.

[0033] Cuando los iones interlaminares alcalinos o alcalinotérreos son sustituidos por protones, sea directamente con ayuda de una disolución muy diluida, sea preferiblemente por intercambio con una sal de amonio seguido de una calcinación entre 300 y 700°C, las esmectitas pilarizadas adquieren una acidez fuerte aunque inferior

globalmente a las de las zeolitas clásicas de tipo Y o mordenita, por ejemplo.

[0034] Según una variante particular de la invención, el catalizador puede constar, además de una arcilla, de uno o varios otros compuestos metálicos, a menudo denominados dopantes, tales como por ejemplo, compuestos de cromo, titanio, molibdeno, tungsteno, hierro, cinc. Entre estos dopantes, los compuestos de cromo y/o hierro y/o titanio se consideran los más ventajosos.

[0035] Estos dopantes representan normalmente, en peso por peso de arcilla, de 0% a 10% y preferiblemente de 0% a 5%.

[0036] Por compuesto metálico se entiende tanto el elemento metálico como el ion metálico o cualquier combinación que comprende el elemento metal.

[0037] Otra clase de catalizador preferido de la invención consiste en un catalizador en partículas obtenido por la conformación de al menos un óxido de mineral simple o mixto de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en silicio, aluminio, titanio, circonio, vanadio, niobio, tántalo, tungsteno, molibdeno, hierro, tierras raras. Estos óxidos se pueden encontrar en forma amorfa o cristalina.

[0038] Según la invención, el catalizador en partículas comprende al menos una macroporosidad caracterizada por un volumen de poros correspondiente a los poros de diámetro superior a 500 Å, superior o igual a 5 ml/100 g.

[0039] Esta macroporosidad se forma ventajosamente durante el procedimiento de conformación de las partículas por técnicas descritas a continuación como, por ejemplo, la adición de porógeno. El catalizador se puede llevar a cabo con diversas formas tales como bolas, triturados, extruidos en forma de gránulos cilíndricos huecos o llenos, de nido de abeja, pastillas, pudiéndose realizar la conformación, según el caso, con ayuda de un aglutinante.

[0040] Puede tratarse, en principio, de bolas de óxidos minerales procedentes de una conformación por "oil-drop" (o coagulación en gotas). Este tipo de bolas se pueden preparar, por ejemplo, por un procedimiento similar al descrito para la formación de bolas de aluminio en las patentes EP-A-0015801 o EP-A-0097539. El control de la porosidad se puede realizar, en particular, según el procedimiento descrito en la patente EP-A-0097539, por coagulación en gotas de una suspensión, una dispersión acuosa de óxido mineral.

[0041] Las bolas también se pueden obtener por el procedimiento de aglomeración en una placa o tambor giratorio. También puede tratarse de extruidos de óxidos minerales. Estos se pueden obtener por mezcla, y después extrusión de una materia a base de óxido mineral. El control de la porosidad de estos extruidos se puede realizar por la selección del óxido aplicado y por las condiciones de preparación de este óxido o por las condiciones de mezcla de este óxido antes de extrusión. Así el óxido mineral se puede mezclar durante el mezclamiento de los porógenos. A modo de ejemplo, los extruidos se pueden preparar por el procedimiento descrito en la patente US 3.856.708.

[0042] De forma similar, las bolas de porosidad controlada se pueden obtener por adición de porógeno y aglomeración en un bol rotatorio o placa o por el procedimiento de coagulación en gotas.

[0043] Según otra característica de la invención, las partículas de catalizador presentan una superficie específica superior a 10 m²/g y un volumen de poros igual o superior a 10 ml/100 g, siendo el volumen de poros correspondiente a los poros de diámetro superior a 500 Å, superior o igual a 10 ml/100 g.

[0044] Según otra característica de la invención, las partículas de catalizador presentan una superficie específica superior a 50 m²/g.

[0045] Ventajosamente, presentan un volumen de poros total superior o igual a 15 ml/100 g con un volumen de poros correspondiente a los poros de diámetro superior a 200 Å, superior o igual a 15 ml/100 g, preferiblemente superior o igual a 20 ml/100 g.

[0046] Estos catalizadores en partículas pueden comprender también al menos un elemento seleccionado de la lista que consiste en silicio, titanio, circonio, vanadio, niobio, tántalo, tungsteno, molibdeno, hierro, tierras raras, u obtenerse por depósito y/o adsorción sobre el soporte de al menos un compuesto oxigenado de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en los elementos que pertenecen a los grupos 1 a 16 de la clasificación universal de los elementos (nueva clasificación), incluyendo también está lista las tierras raras. Estos elementos o compuestos son depositados o adsorbidos sobre el catalizador en partículas.

[0047] En el modo de operación que comprende un catalizador en partículas poroso que soporta compuestos oxigenados de elementos, estos elementos se seleccionan ventajosamente de la lista que comprende silicio, titanio, circonio, vanadio, niobio, tántalo, tungsteno, molibdeno, fósforo, boro, hierro, alcalinos, alcalinotérreos, tierras raras.

5 El compuesto oxigenado es ventajosamente un óxido simple o mixto de uno o varios de estos elementos citados antes. En este modo de realización, el catalizador poroso es preferiblemente un óxido de aluminio. Ventajosamente, esta alúmina presenta características de superficie específica y distribución de poros definidas anteriormente.

10 **[0048]** La concentración en peso de compuesto oxigenado soportado sobre un soporte poroso ventajosamente está comprendida entre 1000 ppm y 30% expresado en masa del elemento del compuesto oxigenado en relación con la masa total del catalizador. Esta concentración más preferiblemente está comprendida entre 0,5% y 15% en peso.

15 **[0049]** Cuando los soportes porosos corresponden a alúminas según la invención, estas se obtienen, en general, por deshidratación de gibsita, bayerita, nordstandita o diferentes mezclas de los mismos. Los diferentes procedimientos de preparación de alúminas se describen en la enciclopedia KIRK-OTTMER, volumen 2, páginas 291 - 297.

20 **[0050]** Se pueden preparar las alúminas aplicadas en el presente procedimiento, poniendo en contacto una alúmina hidratada, en forma finamente dividida, con una corriente de aire caliente a una temperatura comprendida entre 400°C y 1000°C, y después mantenimiento del contacto entre el hidrato y el gas durante un periodo que va desde una fracción de segundo hasta 10 s, y finalmente separación de la alúmina parcialmente deshidratada y de los gases calientes. Se puede hacer referencia, en particular, al procedimiento descrito en la patente americana US 2.915.365.

25 **[0051]** Se puede proceder también al tratamiento en autoclave de aglomerados de alúminas obtenidos previamente, en medio acuoso, según el caso en presencia de ácido, a una temperatura superior a 100°C y preferiblemente comprendida entre 150°C y 250°C, durante un periodo preferiblemente comprendido entre 1 y 20 h, y después a su secado y calcinación.

30 **[0052]** La temperatura de calcinación está regulada de forma que se obtienen superficies específicas y volúmenes de poros situados en las zonas de los valores indicados anteriormente.

35 **[0053]** Los catalizadores de la invención ventajosamente tienen una superficie específica superior a 50 m²/g. Además, presentan ventajosamente poros de diámetro superior a 0,1 µm, siendo el volumen de poros aportado por estos poros superior o igual a 5 ml/100 g, ventajosamente superior o igual a 10 ml/100 g.

40 **[0054]** En un modo de realización preferido de la invención, estos catalizadores comprenden también poros de diámetro igual o superior a 0,5 µm, siendo el volumen de poros correspondiente igual o superior a 5 ml/100 g, ventajosamente superior o igual a 10 ml/100 g.

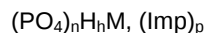
45 **[0055]** Este volumen de poros generado por los poros de diámetro superior a 500 Å, preferiblemente superior a 0,1 µm y ventajosamente superior a 0,5 µm, permite obtener catalizadores con duración de ciclo elevada como catalizador de la reacción de ciclación de ésteres o de amidas del ácido 6-aminocaproico en lactamas. Así, dichos catalizadores se pueden usar en los procedimientos industriales de producción de lactamas.

50 **[0056]** Según la invención, los catalizadores que comprenden compuestos oxigenados soportados por un catalizador poroso se obtienen, en general, por impregnación del catalizador, en particular alúmina, con una disolución de una sal o un compuesto de los elementos citados anteriormente, y después secado y calcinación a una temperatura igual o superior a 400°C, para transformar finalmente y ventajosamente dichos compuestos o sales en compuestos oxigenados, preferiblemente en óxidos. Los óxidos son depositados en la superficie de los poros del catalizador poroso.

55 **[0057]** En otro modo de realización, los compuestos de elementos se pueden añadir en el material que constituye el catalizador poroso, antes de su conformación o en el transcurso del procedimiento de conformación.

[0058] La calcinación de los catalizadores impregnados se realiza preferiblemente en atmósfera oxidante tal como aire.

[0059] Según otro modo de realización de la invención, el catalizador puede ser un fosfato metálico de fórmula general:



en la que:

- M representa un elemento divalente, trivalente, tetravalente o pentavalente elegido de los grupos 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a y 5a de la clasificación periódica de los elementos o una mezcla de varios de estos elementos o $M=O$,

- Imp representa un compuesto de impregnación básico constituido por un metal alcalino o alcalinotérreo, o mezclas de varios de estos metales, asociado con un contraión para asegurar la neutralidad eléctrica,

- n representa 1, 2 ó 3,

- h representa 0, 1 ó 2,

- p representa un número comprendido entre 0 y 1/3 y corresponde a una relación molar entre el compuesto de impregnación Imp y el $(PO_4)_nH_hM$ impregnado.

[0060] Entre los metales de los grupos 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a y 5a de la clasificación periódica de los elementos, se pueden citar en particular el berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, aluminio, boro, galio, indio, itrio, lantánidos tales como lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, circonio, titanio, vanadio, niobio, hierro, germanio, estaño, bismuto.

[0061] Entre los fosfatos de lantánidos, se puede distinguir una primera familia que reagrupa los ortofosfatos de tierras raras ligeras, denominadas también tierras de cerio, que incluyen el lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario y europio. Estos ortofosfatos son dimórficos. Presentan una estructura hexagonal y evolucionan hacia una estructura monoclinica, cuando se calientan a una temperatura de 600 a 800°C.

[0062] Una segunda familia de fosfatos de lantánidos reagrupa los ortofosfatos de gadolinio, terbio y disprosio. Estos ortofosfatos presentan la misma estructura que los ortofosfatos de tierras de cerio, pero presentan además una tercera fase cristalina de estructura cuadrática a alta temperatura (hacia 1700°C).

[0063] Una tercera familia de fosfatos de lantánidos reagrupa los ortofosfatos de tierras raras pesadas, llamadas también tierras de itrio, que incluyen el itrio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Estos compuestos cristalizan solamente en la forma cuadrática.

[0064] Entre las diferentes familias de ortofosfatos de tierras raras citadas antes, se hace referencia preferiblemente a los ortofosfatos de tierras de cerio.

[0065] Se pueden usar fosfatos metálicos de la fórmula anterior que son mezclas de fosfatos de varios de los metales indicados anteriormente o fosfatos mixtos de varios de los metales indicados anteriormente o incluso fosfatos mixtos que contienen uno o varios de los metales indicados anteriormente y uno o varios de otros metales tales como metales alcalinos o alcalinotérreos.

[0066] Los contraiones que entran en la fórmula del compuesto de impregnación Imp son básicos. En particular se pueden usar iones hidróxido, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, cloruro, fluoruro, nitrato, benzoato, oxalato, sin que estas citas sean limitantes.

[0067] La relación molar p preferiblemente está comprendida entre 0,02 y 0,2.

[0068] Si se hace referencia a las técnicas generales de preparación de fosfatos (tales como las descritas en particular en "PASCAL P. Nouveau traité de chimie minérale" tomo X (1956), páginas 821-823 y en "GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie" (8ª edición) volumen 16 (C), páginas 202-206 (1965), se pueden distinguir dos vías principales de acceso a los fosfatos. Por una parte, la precipitación de una sal soluble de metal (cloruro, nitrato) por hidrogenofosfato de amonio o ácido fosfórico. Por otra parte, la disolución del óxido o carbonato del metal (insolubles) con ácido fosfórico, normalmente en caliente, seguido de una precipitación.

[0069] Los fosfatos precipitados obtenidos según una de las vías indicadas se pueden secar, tratar con una base orgánica (tal como amoníaco) o mineral (tal como un hidróxido de metal alcalino) y someter a una calcinación, pudiéndose realizar estas tres operaciones en el orden indicado o en otro orden diferente.

5

[0070] Los fosfatos metálicos de la fórmula anterior para los cuales el símbolo p es mayor que 0, se pueden preparar por impregnación del compuesto $(PO_4)_nH_nM$ preparado según las técnicas descritas anteriormente, con una disolución o una suspensión de Imp en un disolvente volátil, tal como preferiblemente el agua.

10 **[0071]** Los resultados son mejores cuanto más soluble es Imp y el compuesto $(PO_4)_nH_nM$ sea fabricado más recientemente

[0072] Por lo tanto, un procedimiento ventajoso de preparación de estos fosfatos consiste en:

15 a) realizar la síntesis del compuesto $(PO_4)_nH_nM$; después preferiblemente sin separar el $(PO_4)_nH_nM$ del medio de reacción;

b) introducir el compuesto de impregnación Imp en el medio de reacción;

20 c) separar el posible líquido residual del sólido de reacción;

d) secar y según el caso calcinar.

[0073] Los rendimientos de estos catalizadores y en particular su resistencia a la desactivación se pueden mejorar también por una calcinación. La temperatura de la calcinación estará comprendida ventajosamente entre 300°C y 1000°C y preferiblemente entre 400°C y 900°C. La duración de la calcinación puede variar en límites grandes. A modo indicativo, se sitúa en general entre 1 h y 24 h.

[0074] Entre los catalizadores preferidos en el procedimiento de la invención, se pueden citar más en particular el fosfato de lantano, fosfato de lantano calcinado, fosfato de lantano asociado a un derivado de cesio, rubidio o potasio, fosfato de cerio calcinado, fosfato de cerio asociado a un compuesto de cesio, rubidio o potasio, fosfato de samario asociado a un compuesto de cesio, rubidio o potasio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio asociado a un compuesto de cesio, rubidio o potasio, fosfato de niobio calcinado, fosfato de niobio asociado a un compuesto de cesio, rubidio o potasio, hidrogenofosfato de circonio calcinado, hidrogenofosfato de circonio asociado a un compuesto de cesio, rubidio o potasio.

[0075] Los ortofosfatos descritos anteriormente se pueden usar mezclados con ácido fosfórico (H_3PO_4).

[0076] También se pueden usar como catalizador pirofosfatos de tierra raras, en particular de lantano, solos o mezclados con los ortofosfatos descritos antes, dichos catalizadores se describen en la patente europea EP1066255.

[0077] Los compuestos dinitrilos preferidos de la invención son compuestos obtenidos por hidrocianación de butadieno y todavía más en particular, los compuestos dinitrilos ramificados producidos por la doble hidrocianación del butadieno tal como el metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo. Ventajosamente, el procedimiento de la invención usa una mezcla de compuestos dinitrilos que comprenden metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo y adiponitrilo.

[0078] Esta mezcla se obtiene en particular por la separación, por ejemplo, por destilación, del medio de reacción obtenido después de hidrocianación de los pentanonitrilos, en el procedimiento de producción del adiponitrilo por doble hidrocianación del butadieno.

[0079] Los alcoholes convenientes para la invención son, por ejemplo, alcoholes alifáticos ramificados o no, cíclicos o no, que pueden constar de un núcleo aromático y pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono. A modo de ejemplos preferidos, se pueden citar los siguientes alcoholes, metanol, propanol, isopropanol, alcohol bencílico, etanol, n-butanol, isobutanol, pentanoles, ciclohexanol, hexano, isooctanol, 2-etil-hexanol.

[0080] La composición o los diésteres obtenidos por el procedimiento de la invención, se pueden usar solos o mezclados con otros disolventes o con agua en forma de una disolución o emulsión. En particular, se pueden usar mezclados con diésteres de diácidos lineales citados anteriormente (RPDE).

[0081] Estos compuestos diésteres tienen aplicaciones como disolventes para numerosos campos tales como las pinturas, barnices y lacas, la industria del recubrimiento de superficies o de cualquier otro artículo tal como cables por ejemplo, industria de tintas, lubricantes para textiles, aglutinantes y resinas para núcleos y moldes de fundición, productos de limpieza, formulaciones cosméticas, para llevar a cabo determinadas reacciones químicas, en las composiciones de tratamiento de suelos y vegetales y más en general, uso solo o en una formulación, como disolvente de limpieza, decapado, desengrasante en cualquier actividad industrial o doméstica.

[0082] Estos compuestos diésteres se pueden usar también como plastificantes en determinados materiales plásticos o como monómeros para la fabricación de polímeros.

[0083] Otras ventajas y características de la invención se detallarán e ilustrarán mejor mediante los ejemplos dados a continuación solamente con fines ilustrativos.

15 **Síntesis de diésteres en una etapa** (comparativo)

[0084] Un medio que comprende agua, metanol y una mezcla de compuestos dinitrilos con la siguiente composición en peso:

20 - 86% en peso de metilglutaronitrilo

-11% en peso de etilsuccinonitrilo

- 3% en peso de adiponitrilo

25 se introduce con ayuda de una bomba de jeringa con un caudal de 1 ml/h, en un tubo de pyrex puesto en vertical en un horno cuya temperatura es 300°C y barrido por una corriente de nitrógeno de 1 l/h. Se ponen 4 ml de catalizador entre 2 capas de polvo de vidrio de 5 ml de volumen. La inyección se hace justo arriba de la capa de vidrio superior, y la corriente de nitrógeno arrastra los productos a través del lecho de catalizador. A la salida del horno los gases
30 condensan en un tubo puesto en un baño de hielo, y después se analizan por cromatografía en fase gaseosa.

[0085] El medio introducido tiene la siguiente composición molar:

- 1 mol de compuestos dinitrilos

35 - 2 moles de agua

- 8 moles de metanol

40 **[0086]** Se realizó un ensayo usando como catalizador alúmina macroporosa comercializada por la sociedad PROCATALYSE con la denominación SCM 139 XL. La tasa de transformación de los compuestos dinitrilos es de 25%. El rendimiento de diésteres es de 0,3%. Se ha constatado que el medio de reacción contiene cianoésteres que corresponden a un producto intermedio capaz de transformarse en diéster. El rendimiento de cianoésteres es de 2,4%.

45 **[0087]** Se realizó un segundo ensayo usando como catalizador una mezcla de 2 moles de ortofosfato de lantano y un mol de ácido ortofosfórico. La tasa de transformación de los compuestos dinitrilos es de 62%. El rendimiento de diésteres es de 3%. Se ha constatado que el medio de reacción contiene cianoésteres que corresponden a un producto intermedio capaz de transformarse en diéster. El rendimiento de cianoésteres es de 2%.

50 **[0088]** Se realizó un tercer ensayo usando como catalizador óxido de titanio (anatasa). La conversión de los compuestos dinitrilos es de 78%. El rendimiento de diésteres es de 3%. El medio de reacción contiene además 15% de cianoésteres y 20% de mezcla de imidas.

55 **Síntesis de diésteres en 2 etapas**

Ejemplo 3

[0089] En un lecho fijo catalítico compuesto de 4 ml de óxido de titanio (anatasa) puesto entre 2 capas de 5 ml de

polvo de vidrio calentado a 275°C y barrido por una corriente de nitrógeno de 3 l/h, se coinyecta con ayuda de 2 bombas de jeringa 1 ml/h de mezcla de dinitrilos y 1 ml/h de agua. A la salida del reactor, los gases se condensan en un recipiente puesto en un baño de hielo. Después de 6 h de reacción, los productos obtenidos se analizan por cromatografía en fase gaseosa. Se obtiene entonces para una conversión de nitrilos de 97%, un rendimiento de 5 mezcla de imidas de 94%.

Ejemplo 4

10 [0090] En un reactor se introduce 1 g de mezcla de imidas, 10 ml de metanol y se añaden 0,2 g de óxido de titanio anatasa. Se calienta la mezcla de reacción con presión autógena a 250°C durante 5 h. Después de enfriamiento y filtración del catalizador, el medio se analiza por cromatografía en fase gaseosa. Para una conversión de 90% de imidas, el rendimiento del diéster metálico es de 60%.

Ejemplo 5

15 [0091] En un reactor se introduce 1 g de mezcla de imidas, 10 ml de propanol-1 y se añaden 0,2 g de óxido de titanio anatasa. Se calienta la mezcla de reacción a 250°C con presión autógena durante 5 h. Después de enfriamiento y filtración del catalizador, el medio de reacción se analiza por cromatografía en fase gaseosa. Para una conversión de imidas de 55%, se obtiene un rendimiento de diésteres propílicos de 40%.

Ejemplo 6

25 [0092] En un reactor se introduce 1 g de mezcla de imidas, 10 ml de butanol-1 y se añaden 0,2 g de óxido de titanio anatasa. Se calienta la mezcla de reacción a 250°C con presión autógena durante 5 h. Después de enfriamiento y filtración del catalizador, el medio de reacción se analiza por cromatografía en fase gaseosa. Para una conversión de imidas de 50%, se obtiene un rendimiento de diésteres butílicos de 38%.

Ejemplo 7

30 [0093] En un reactor se introduce 1 g de mezcla de imidas, 10 ml de alcohol isobutílico y se añaden 0,2 g de óxido de titanio anatasa. Se calienta la mezcla de reacción a 250°C con presión autógena durante 5 h. Después de enfriamiento y filtración del catalizador, el medio de reacción se analiza por cromatografía en fase gaseosa. Para una conversión de imidas de 52%, se obtiene un rendimiento de diésteres isobutílicos de 40%.

35 Ejemplo 8 en fase gaseosa

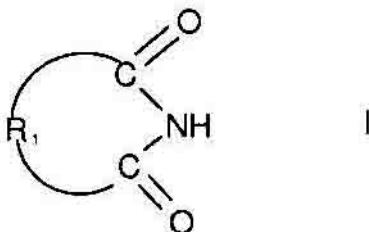
[0094] En un lecho catalítico compuesto de 4 ml de óxido de titanio (anatasa) puesto entre 2 capas de 5 ml de polvo de vidrio calentado a 275°C y barrido por una corriente de nitrógeno de 3 l/h, se inyecta una disolución compuesta de 1 g de mezcla de imidas en disolución en 8 ml de metanol con un caudal de 5 ml/h. A la salida del 40 reactor, los gases se condensan en un recipiente puesto en un baño de hielo. Después de 6 h de reacción, los productos obtenidos se analizan por GPC. Para una conversión de imidas de 62% se obtiene un rendimiento de diésteres metálicos de 30%.

Ejemplo 9

45 [0095] En un lecho catalítico compuesto de 4 ml de óxido de titanio (anatasa) puesto entre 2 capas de 5 ml de polvo de vidrio calentado a 275°C y barrido por una corriente de nitrógeno de 3 l/h, se inyecta una disolución compuesta de 1 g de mezcla de imidas en disolución en 8 ml de pentanol-1 con un caudal de 5 ml/h. A la salida del reactor, los gases se condensan en un recipiente puesto en un baño de hielo. Después de 6 h de reacción, los 50 productos obtenidos se analizan por GPC. Para una conversión de imidas de 70% se obtiene un rendimiento de diésteres pentílicos de 45%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación en dos etapas de compuestos diésteres por reacción entre un compuesto imida de la siguiente fórmula general I:

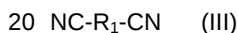


en la que: R_1 representa un radical hidrocarbonado divalente que comprende de 2 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado,

con un alcohol de la siguiente fórmula general II:



en la que R_2 representa un radical hidrocarbonado que puede comprender heteroátomos, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático o arialquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, obteniéndose dicho compuesto imida de fórmula general (I) por hidrólisis en fase de vapor, en presencia de un catalizador sólido, de compuestos dinitrilos de la siguiente fórmula general III:



2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los compuestos dinitrilos se seleccionan del grupo que comprende metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo, adiponitrilo o mezclas de los mismos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el alcohol se selecciona del grupo que comprende metanol, propanol, isopropanol, alcohol bencílico, etanol, n-butanol, isobutanol, pentanoles, ciclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-etilhexanol y mezclas de los mismos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la reacción de hidrólisis se realiza a una temperatura inferior a 500°C, preferiblemente entre 250 y 450°C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la relación molar entre el agua y el compuesto nitrilo está comprendida entre 1 y 10, y preferiblemente comprendida entre 2 y 5.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el catalizador sólido se selecciona entre óxidos metálicos tales como alúmina, heteropoliácidos, zeolitas de tipo pentasil y faujasita, arcillas, fosfatos metálicos, óxido de titanio, mezclas de sílice/alúmina y análogos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la arcilla se selecciona entre caolines, serpentinas, esmectitas o montmorillonitas, ilitas o micas, glauconitas, cloritas o vermiculitas, atapulguitas o sepiolitas, arcillas de capas mixtas, alófanos o imogolitas y las arcillas con alto contenido de aluminio.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la arcilla es una montmorillonita.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado porque** la arcilla está pilarizada.

10. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el catalizador es un catalizador en partículas obtenido por conformación de al menos un óxido mineral simple o mixto de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en silicio, aluminio, titanio, circonio, vanadio, niobio, tántalo, tungsteno,

molibdeno, hierro, tierras raras, y **porque** comprende al menos una macroporosidad **caracterizada por** un volumen de poros correspondiente a los poros de diámetro superior a 500 Å, superior o igual a 5 ml/g.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el catalizador en partículas presenta una superficie específica superior a 10 m²/g y un volumen de poros total superior o igual a 10 ml/100 g, siendo el volumen de poros correspondiente a los poros de diámetro superior a 500 Å, superior o igual a 10 ml/g.

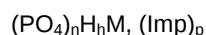
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** el catalizador presenta una superficie específica superior a 50 m²/g.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** el catalizador presenta un volumen de poros total superior o igual a 20 ml/100 g, con un volumen de poros correspondiente a los poros de diámetro superior a 70 Å, superior o igual a 20 ml/g.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque** el catalizador en partículas es un óxido de aluminio.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** el catalizador en partículas comprende al menos un elemento seleccionado de la lista que consiste en silicio, titanio, circonio, vanadio, niobio, tántalo, tungsteno, molibdeno, hierro, tierras raras, o al menos un compuesto oxigenado de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en los elementos que pertenecen a los grupos 1 a 16 de la clasificación universal de los elementos (nueva clasificación), incluyendo también esta lista las tierras raras, depositado o adsorbido sobre el catalizador en partículas de óxido mineral simple o mixto.

16. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el catalizador es un fosfato metálico de fórmula general:



en la que:

- M representa un elemento divalente, trivalente, tetravalente o pentavalente seleccionado de los grupos 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a y 5a de la clasificación periódica de los elementos o una mezcla de varios de estos elementos o M=O,

- Imp representa un compuesto de impregnación básico constituido por un metal alcalino o alcalinotérreo, o mezclas de varios de estos metales, asociado con un contraión para asegurar la neutralidad eléctrica,

- n representa 1, 2 ó 3,

- h representa 0, 1 ó 2,

- p representa un número comprendido entre 0 y 1/3 y corresponde a una relación molar entre el compuesto de impregnación Imp y el (PO₄)_nH_hM impregnado.

17. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el catalizador es un pirofosfato de tierras raras.

18. Procedimiento según la reivindicación 6, 16 ó 17, **caracterizado porque** el catalizador es una mezcla de pirofosfato de tierra rara y ortofosfato de tierra rara.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 ó 16, **caracterizado porque** el catalizador es una mezcla de ortofosfato de tierra rara y ácido fosfórico.