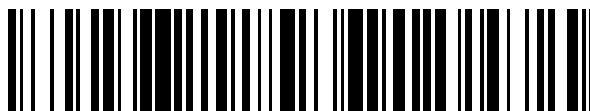


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 611**

51 Int. Cl.:

C07C 67/26 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
C11C 3/04 (2006.01)
C07C 67/29 (2006.01)
C07B 41/04 (2006.01)
C11C 3/00 (2006.01)
C08G 65/332 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2011 E 11743533 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2611768**

54 Título: **Método de alcoxilación de alquilésteres de ácidos grasos**

30 Prioridad:

02.09.2010 EP 10175014

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

04.08.2014

73 Titular/es:

**KOLB DISTRIBUTION LTD. (100.0%)
Maienbrunnenstrasse 1
8908 Hedingen, CH**

72 Inventor/es:

**KOLANO, CHRISTOPH;
MÖHLE, HORST LOTHAR y
RICHNER, RUDOLF**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 482 611 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de alcoxilación de alquilésteres de ácidos grasos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de preparación de alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados en una reacción de alcoxilación en una sola fase en presencia de un catalizador que es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis.

10

Antecedentes

Los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados pertenecen a la clase de tensioactivos no iónicos y se usan de forma generalizada para diversas aplicaciones.

15

Aunque se puede llevar a cabo la adición muy conocida de óxidos de alquileo sobre ácidos grasos, es decir, compuestos que contienen átomos de hidrógeno ácidos, en presencia de diversos catalizadores, generalmente alcalinos, la inserción de óxidos de alquileo en el enlace éster de un alquiléster de ácidos grasos es mucho más difícil y sólo se puede conseguir usando catalizadores especiales

20

Ha habido numerosos intentos de obtener catalizadores para la alcoxilación de alquilésteres de ácidos grasos que sean tanto eficientes como fáciles de preparar y usar. Normalmente estos compuestos comprenden compuestos de metales alcalino-térreos, en particular calcio y magnesio, mezclados con diversos cocatalizadores. Sus ejemplos representativos incluyen, por ejemplo, mezclas de al menos dos compuestos alcalino-térreos y uno o más materiales adicionales seleccionados entre un ácido carboxílico; un polialquilenglicol, un polialquilenglicol terminado en alquilo C₁-C₁₀ y sus mezclas, junto con al menos un ácido (documento WO 2006/025898). Otros catalizadores se basan en mezclas de una o más sales de metales alcalino-térreos de ácidos carboxílicos y/o hidroxicarboxílicos, un oxiácido, un alcohol y/o un éster, o un peroxiácido y/o una de sus sales (documento EP-A-2181763) o sales de calcio de ácidos carboxílicos y/o hidroxicarboxílicos de bajo peso molecular, y/o hidratos de aquellos, en combinación con un oxiácido fuerte, y un alcohol y/o un éster (documento WO 02/38269).

25

No obstante, los métodos de alcoxilación conocidos actualmente de alquilésteres de ácidos grasos aún adolecen de diversas desventajas, en particular, la necesidad de la preparación externa del catalizador (es decir, aislamiento de los compuestos intermedios, etc.), la falta de una distribución estrecha de homólogos, así como unas condiciones de reacción desfavorables (por ejemplo, altas temperaturas), etc. Así, aún existe la necesidad de métodos de alcoxilación de alquilésteres de ácidos grasos tanto con condiciones de reacción adecuadas y convenientes como con un rendimiento de reacción excelente (adecuados para escala industrial).

35

Los solicitantes ahora han comprobado que un sistema catalizador a base de una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral, en particular BaO/H₂SO₄, o un ácido de Lewis, en particular SnCl₄, es capaz de superar los problemas asociados a los métodos de la técnica anterior. En particular, se ha demostrado que la reacción de alcoxilación de alquilésteres de ácidos grasos da lugar a productos alcoxilados que tienen una distribución de oligómeros estrecha cuando, como catalizador, se usa una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral, en particular una combinación de BaO/H₂SO₄, o un ácido de Lewis, en particular SnCl₄. Además, estos métodos se pueden llevar a cabo en una reacción en una sola fase, eliminando así la etapa de aislamiento de cualquier compuesto intermedio, tal como la preparación externa del catalizador y su posterior transferencia a otro reactor para la reacción de alcoxilación de acuerdo con la técnica anterior.

40

45

Sumario de la invención

50

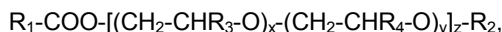
Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar un nuevo método de preparación de alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados en una reacción de alcoxilación en una sola fase en presencia de un catalizador que es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis.

55

Más específicamente, la invención se refiere a un método para la preparación de un alquiléster de un ácido graso alcoxilado en una reacción en una sola fase que comprende las etapas de: (a) el suministro de un alquiléster de un ácido graso, (b) la adición de un catalizador a dicho alquiléster de un ácido graso para obtener una primera mezcla, donde dicho catalizador es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis, (c) la adición de uno o más óxidos de alquileo a dicha primera mezcla para obtener una segunda mezcla y (d) el aislamiento del alquiléster de un ácido graso alcoxilado.

60

En una realización, el alquiléster de un ácido graso alcoxilado tiene la fórmula



65

donde R₁ y R₂ son independientemente el uno del otro un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o

insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, R₃ y R₄ son independientemente el uno del otro H, alquilo C₁-C₁₀, preferentemente H, metilo o etilo, x, y, y z son independientemente entre sí un número entero que tiene un valor medio de 1 a 100, con la condición de que

5 (x+y) · z ≤ 100.

En otras realizaciones, el óxido de un metal alcalino-térreo es un óxido de los elementos del Grupo II, preferentemente óxido de bario. El ácido mineral se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido nítrico, ácido fosfórico, preferentemente ácido sulfúrico.

10 En otras realizaciones más, el ácido de Lewis es un haluro de estaño, preferentemente SnCl₄ fumante.

De acuerdo con un proceso preferido de la invención, el catalizador es una combinación de hidróxido de bario y ácido sulfúrico en una relación de 1,5-2,5 a 0,5-1,5, preferentemente de 2:1 aproximadamente.

15 Estos y otros objetos serán evidentes a partir de la siguiente manera descriptiva.

Breve descripción de las figuras

20 **Figura 1(a)-(e):** Distribución homóloga de diversos Palmere M1218 PK alcoxilados: (a) OP 4,3 M, (b) OE 10 M, (c) OE 7 M en comparación con un sistema catalizador de la técnica anterior (columnas sólidas: sistema catalizador de la invención, columnas a rayas: sistema catalizador de la técnica anterior (metiléster etoxilato aislado de un detergente líquido de lavandería), (d) OE 3 M.

25 **Figura 2:** Datos cinéticos para la etoxilación de Palmere M1218 PK: Grado de etoxilación frente al tiempo de reacción con diferentes sistemas catalizadores de la presente invención, en comparación con los sistemas catalizadores de la técnica anterior. El triángulo sólido indica la etoxilación usando BaO/H₂SO₄ (a 150 °C), el círculo sólido muestra la etoxilación usando BaO/H₂SO₄ (a 170 °C), el cuadrado hueco indica la etoxilación usando BaO/H₃PO₄ (a 150 °C) y el diamante sólido muestra SnCl₄ fumante (a 150 °C). El cuadrado sólido indica un sistema catalizador de la técnica anterior (catalizador GEO-2 del documento WO 2006/025898, Huntsman Petrochemical Corp., p.11).

Descripción detallada

35 En el presente documento se proporcionan métodos para la preparación de alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados en una reacción de alcoxilación en una sola fase (también denominados métodos de la invención) en presencia de un catalizador que es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis.

40 Más específicamente, los métodos de la invención comprenden la etapa de reacción de un alquiléster de un ácido graso con uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador, donde el catalizador es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis. Así, el método de la invención comprende las etapas de: a) el suministro de un alquiléster de un ácido graso, b) la adición de un catalizador a dicho alquiléster de un ácido graso para obtener una primera mezcla, donde el sistema catalizador es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis, c) la adición de uno o más óxidos de alquileo a dicha primera mezcla para obtener una segunda mezcla, y d) el aislamiento del alquiléster de ácido graso alcoxilado a partir de dicha segunda mezcla.

50 El término reacción "en una sola fase" como se usa en el presente documento se refiere a una reacción que comprende una serie de etapas que se pueden realizar en único recipiente de reacción. Los procedimientos en una sola fase pueden eliminar la necesidad de aislar (por ejemplo, purificación) de los intermedios al tiempo que reduce la producción de materiales residuales (por ejemplo, disolventes, impurezas, productos de reacción secundarios). Otras ventajas incluyen la facilidad de manipulación y normalmente la reducción del tiempo de reacción total.

55 El término "aislamiento" se usa para indicar la separación o recolección o recuperación del alquiléster de un ácido graso alcoxilado obtenido de acuerdo con procedimientos convencionales, preferentemente mediante filtración.

60 Los alquilésteres de ácidos grasos que se usan en los presentes métodos como material de partida no están limitados en particular y pueden ser cualquiera de los aceites y grasas de base animal derivados de sebo de vaca, aceite de pescado, lanolina, etc.; los aceites y grasas de base vegetal derivados de aceite de coco, aceite de palma, aceite de soja, etc.; alquilésteres de ácidos grasos sintéticos derivados de α-olefinas usando un método de oxosíntesis.

65 Normalmente, los alquilésteres de ácidos grasos incluyen compuestos de la fórmula R₁-COO-R₂, donde R₁ y R₂ son independientemente el uno del otro un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono.

El término "insaturado" como se usa en el presente documento se refiere al "estado en el que no todos los enlaces de valencia disponibles a lo largo de la cadena alquílica están satisfechos" (Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 1151, 14ª Edición, 2002, de John Wiley & Sons, Inc.). Más específicamente, el término "insaturado" en referencia a un alquiléster de un ácido graso se refiere a la presencia de al menos un doble enlace, preferentemente de 1 a 3 dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada R₁. El término "sustituido" en referencia a un alquiléster de un ácido graso se refiere a la sustitución de la cadena hidrocarbonada R₁ por grupos seleccionados entre hidroxilo, oxo, carboxilo, amino, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₁-C₆ y alcoxi-hidroxilo C₁-C₆, y similares.

En una realización específica, R₁ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 6 y 22 átomos de carbono.

En otra realización específica, R₂ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 22 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 18 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 12 átomos de carbono, más preferentemente entre 1 y 8 átomos de carbono, más preferentemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, lo más preferentemente metilo.

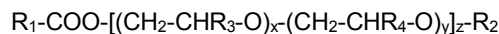
Los ejemplos típicos de alquilésteres de ácidos grasos incluyen, pero no están limitados a, ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo y/o estearilo del ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúxico, así como sus mezclas industriales, obtenidas, por ejemplo, en la hidrólisis a presión de grasas y aceites naturales o en la reducción de aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen. Como materiales de partida se usan preferentemente ésteres metílicos de ácidos grasos de coco y/o ácidos grasos de sebo.

Estos alquilésteres de ácidos grasos se pueden usar solos o como mezclas de dos o más de ellos.

En un método típico de la invención un alquiléster de un ácido graso de fórmula R₁-COO-R₂ se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador que es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis para dar un alquiléster de un ácido graso alcoxilado.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "óxido de alquileo" se refiere a óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de pentileno, óxido de hexileno, óxido de heptileno, óxido de octileno, óxido de nonileno, óxido de decileno y óxido de ciclohexileno; epóxidos aromáticos tales como óxido de estireno y óxido de 2-metilestireno; y óxidos de alquileo hidroxil-sustituidos y halo-sustituidos tales como glicidol, epiclorhidrina y epibromhidrina, y sus mezclas. En realizaciones específicas, el uno o más óxidos de alquileo incluyen un óxido de alquileo solo o una mezcla de 2 óxidos de alquileo como se ha definido anteriormente. Óxidos de alquileo preferidos incluyen uno o más óxidos de 1,2-alquileo, lo más preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno y sus mezclas.

El término "alquiléster de un ácido graso alcoxilado" como se utiliza en el presente documento se refiere a un alquiléster de un ácido graso como se ha definido anteriormente en este documento, que ha sido sometido a los métodos de alcoxilación de la presente invención. Normalmente un alquiléster de un ácido graso alcoxilado incluye compuestos de la fórmula



donde R₁ y R₂ son independientemente el uno del otro, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono,

R₃ y R₄ son independientemente el uno del otro H, alquilo C₁-C₁₀, preferentemente H, metilo o etilo,

x, y, y z son independientemente entre sí un número entero que tiene un valor medio de 1 a 100, con la condición de que

$$(x+y) \cdot z \leq 100.$$

En una realización sólo se incorpora un tipo de óxido de alquileo. Así, uno de x e y es 0, el otro es un valor entre 1 y 100, y z es 1.

En otra realización, se incorporan dos óxidos de alquileo diferentes de manera aleatoria, de manera alternante, o de tipo en bloque. Así, por ejemplo, x e y pueden ser ambos 1 y z puede oscilar entre 1 y 50 (de manera alternante) o x e y pueden ser superiores a 1 (de tipo en bloque). La combinación típica de unidades de óxido de alquileo puede ser óxido de etileno y óxido de propileno.

En otras realizaciones, R₁ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 6 y 22 átomos de carbono.

En otras realizaciones más, R₂ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o

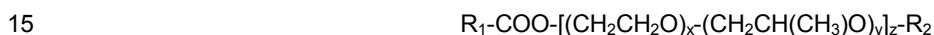
aromático que tiene entre 1 y 22 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 18 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 12 átomos de carbono, más preferentemente entre 1 y 8 átomos de carbono, más preferentemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, lo más preferentemente metilo.

5 En otra realización específica, x tiene un valor medio preferentemente de 1 a 40, más preferentemente de 3 a 20.

En algunas realizaciones, el alquiléster de un ácido graso alcoxilado está saturado, en otras realizaciones, el alquiléster de un ácido graso tiene entre uno y tres dobles enlaces.

10 Se entiende que todas las realizaciones específicas de los alquilésteres de ácidos grasos usados como materiales de partida desvelados de aquí en adelante también se aplican a los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados.

En una realización preferida, los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados son compuestos de la fórmula



donde R₁ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, preferentemente entre 6 y 22 átomos de carbono.

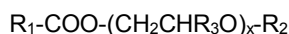
20 R₂ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 22 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 12 átomos de carbono, más preferentemente entre 1 y 8 átomos de carbono, más preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, lo más preferentemente metilo.

x, y, y z son independientemente entre sí un número entero que tiene un valor medio de 1 a 100, con la condición de que

(x+y) · z ≤ 100.

25

En otra realización preferida, los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados son compuestos de la fórmula



30 donde R₁ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, preferentemente entre 6 y 22 átomos de carbono.

R₂ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 22 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 12 átomos de carbono, más preferentemente entre 1 y 8 átomos de carbono, más preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, lo más preferentemente metilo.

35 R₃ es H o alquilo C₁-C₁₀, preferentemente H, metilo o etilo,

x es un número entero que tiene un valor medio de 1 a 100.

Los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados preferidos son metilésteres de ácidos grasos alcoxilados, más preferentemente metilésteres de ácidos grasos etoxilados y/o propoxilados de fórmulas R₁-COO-[CH₂CH₂O]_x-CH₃ o R₁-COO-[CH₂CH(CH₃)O]_x-CH₃ donde R₁ es un radical hidrocarbonado sustituido o sin sustituir, lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, preferentemente entre 6 y 22 átomos de carbono, y x es un número entero que tiene un valor medio de 1 a 100, preferentemente entre 1 y 40, más preferentemente entre 3 y 20; o de la fórmula R₁-COO-[(CH₂CH₂O)_x(CH₂CH(CH₃)O)_y]_z-CH₃ donde R₁ es un radical hidrocarbonado sustituido o sin sustituir, lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, preferentemente entre 6 y 22 átomos de carbono, y x, y, y z son independientemente entre sí un número entero que tiene un valor medio de 1 a 100 con la condición de que (x+y) · z ≤ 100, preferentemente un valor entre 1 y 40, con la condición de que (x+y) · z ≤ 100.

40

45

La relación de alquiléster de un ácido graso a uno o más óxidos de alquileo depende de la naturaleza del alquiléster de ácidos grasos a alcoxilar y las características deseadas del producto alcoxilado (que dependen de su uso previsto). Normalmente la relación de alquiléster de un ácido graso a uno o más óxidos de alquileo puede oscilar entre 1 y 100 aproximadamente, preferentemente entre 1 y 25 (moles de óxido de alquileo por mol de alquiléster).

50

55 Como se usa en el presente documento, el término "óxido de un metal alcalino-térreo" se refiere a un óxido de elementos del Grupo II de la tabla periódica, por ejemplo, calcio, estroncio, bario, magnesio, preferentemente óxido de bario.

60 El óxido de un metal alcalino-térreo se puede usar en una cantidad inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior a 3 % en peso, más preferentemente inferior al 1,5 % en peso. En realizaciones preferidas, el óxido de un metal alcalino-térreo se puede usar entre el 0,1 y el 5 % en peso, más preferentemente entre el 0,5 y el 3 % en peso, lo más preferentemente entre el 0,5 y el 1,5 % en peso, en base a la cantidad de alquiléster de un ácido graso seleccionado.

65 Como se usa en el presente documento, el término "ácido mineral" se refiere a ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido nítrico, ácido fosfórico, y similares, preferentemente ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico incluye

ácido sulfúrico óleum o fumante, ácido sulfúrico concentrado que contiene al menos el 95 % en peso de H₂SO₄, así como formas menos concentradas de ácido sulfúrico, pero preferentemente que contienen más del 60 % de ácido sulfúrico.

5 El aceite mineral, que se usa como cocatalizador en combinación con un óxido de un metal alcalino-térreo se puede usar en una cantidad inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 3 % en peso, más preferentemente inferior al 2 % en peso. En realizaciones preferidas, el aceite mineral se puede usar entre el 0,01 y el 5 % en peso, más preferentemente entre el 0,01 y el 3 % en peso, lo más preferentemente entre el 0,1 y el 2 % en peso, en base a la cantidad de alquiléster de un ácido graso seleccionado.

10 Si como catalizador se usa una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral, la relación preferida de óxido de un metal alcalino-térreo a ácido mineral como se ha definido anteriormente (preferentemente ácido sulfúrico) puede estar en el intervalo de 1,5-2,5 a 0,5-1,5, preferentemente de 2:1 aproximadamente.

15 Como se usa en el presente documento, el término "ácido de Lewis" se refiere a un haluro, en particular a un cloruro, de los elementos del 3^{er} y el 4^o grupo principal y del 4^o y el 8^o grupo secundario del sistema periódico de los elementos, normalmente trifluoruro de boro, tricloruro de aluminio, tetracloruro de germanio, dicloruro de estaño, tetracloruro de estaño, tetracloruro de titanio. Preferentemente se usan haluros de estaño, en particular cloruros de estaño en su estado de oxidación +IV (es decir, tetracloruro de estaño).

20 El ácido de Lewis se puede usar en una cantidad del 0,2-1,5 % en peso y preferentemente en una cantidad del 0,5-1,0 % en peso en base a la cantidad de éster de un ácido graso seleccionado.

25 Normalmente, los métodos de la invención además pueden comprender la etapa de secado de la primera mezcla de la etapa (b) al vacío a una temperatura entre 40 °C y 140 °C, preferentemente entre 80 °C y 140 °C, antes de someterla a la etapa (c). El uno o más óxidos de alquileo preferentemente se añaden gradualmente a la primera mezcla para controlar la exotermia de la reacción. Preferentemente, la etapa (c) se lleva a cabo a una presión de 0,1 a 10 bar, más preferentemente de 0,1 a 2,0 bar. Preferentemente, la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura no inferior al punto de fusión del alquiléster de un ácido graso, y preferentemente oscila entre el punto de fusión del alquiléster de un ácido graso y una temperatura de 200 °C, más preferentemente entre 40 °C y 200 °C, lo más preferentemente entre 160 °C y 200 °C.

30 En otras realizaciones, el óxido de un metal alcalino-térreo y el ácido mineral se añaden simultánea o secuencialmente, sin mezcla previa externa del catalizador.

35 En otras realizaciones, la segunda mezcla obtenida en la etapa (c) de los métodos de la invención se acidifica para su neutralización antes de la etapa (d). El alquiléster de un ácido graso alcoxilado obtenido preferentemente se aísla por filtración.

40 Así, de acuerdo con una realización preferida de la invención, los métodos de la invención comprenden las etapas de (i) el suministro de un alquiléster de un ácido graso, (ii) la adición de un catalizador a dicho alquiléster de ácido graso para obtener una primera mezcla, donde dicho catalizador es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis, (iii) el secado de la primera mezcla obtenida en la etapa (ii) al vacío a una temperatura de entre 40 °C y 140 °C, preferentemente entre 80 °C y 140 °C, (iv) la adición de uno o más óxidos de alquileo a la primera mezcla seca a una presión de 0,1 a 10 bar, más preferentemente de 0,1 a 2,0 bar, y a una temperatura de entre 40 °C y 200 °C, más preferentemente entre 160 °C y 200 °C, para obtener una segunda mezcla, (v) la acidificación de la segunda mezcla (por neutralización) y (vi) el aislamiento del alquiléster de un ácido graso alcoxilado a partir de la segunda mezcla acidificada.

50 De acuerdo con un proceso preferido de la invención, el catalizador es una combinación de óxido de bario y ácido sulfúrico en una relación de 1,5-2,5 a 0,5-1,5, preferentemente de 2:1 aproximadamente.

De acuerdo con otro proceso preferido de la invención, el catalizador es SnCl₄ (fumante).

55 Los métodos de alcoxilación de la presente invención no están limitados en particular a un tipo de recipiente de reacción específico, sino que se pueden llevar a cabo de forma conveniente en un autoclave de vidrio con camisa térmica (conectada a un termostato de circulación), preferentemente equipado con un agitador suspendido y un termopar. En él se pone el alquiléster de un ácido graso seleccionado. El recipiente de reacción se puede evacuar y purgar con un gas inerte, tal como nitrógeno, una o más veces.

60 Posteriormente, se añaden secuencialmente (o en discontinuo) a temperatura ambiente un óxido de un metal alcalino-térreo anhidro, preferentemente óxido de bario, y un ácido mineral, preferentemente ácido sulfúrico, al éster mientras se agita. El término "temperatura ambiente", para los fines del presente método, se refiere a una temperatura entre 15 °C y 30 °C, preferentemente entre 20 °C y 25 °C. El termostato de circulación se ajusta a una temperatura a la que el alquiléster de un ácido graso presenta fluidez, que depende de la selección del éster o mezcla de ésteres. Se prosigue con la agitación durante hasta 10 minutos, preferentemente de 1 a 10 minutos.

65

La mezcla resultante posteriormente se seca al vacío a 100 °C para retirar la humedad residual. A continuación, la temperatura de reacción dentro del reactor se eleva hasta una temperatura predeterminada como se ha definido anteriormente. Posteriormente, se introduce al menos un óxido de alquileo, preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno o una de sus mezclas, en el reactor, y se pone en contacto con la mezcla de alquiléster de un ácido graso. Normalmente, el óxido(s) de alquileo se introduce en el reactor usando un serpentín de retroalimentación a presión para controlar la velocidad de alimentación y mantener la presión (generada de manera autógena) en el reactor (que se incrementa debido a la reacción exotérmica) por debajo de 10 bar, es decir, entre 0,1 y 10 bar, más preferentemente entre 0,1 y 2 bar, a lo largo de todo el proceso.

La finalización de la reacción está indicada por el consumo del óxido(s) de alquileo. Una vez completada la reacción, el reactor se enfría y se ventila. El producto en bruto obtenido se neutraliza con un ácido, normalmente ácido acético, ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido fosfórico, y similares, y el producto en bruto se filtra para dar el alquiléster de un ácido graso alcoxlado puro.

Se usó el mismo procedimiento en el caso del Sn(+IV)Cl₄ fumante como catalizador, con excepción de que no fue necesaria la etapa de neutralización.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar la invención de ninguna forma.

Ejemplo 1: Preparación de metiléster etoxilato de un ácido graso de rango estrecho

Un autoclave de vidrio de 2,5 l con camisa térmica (conectada a un termostato de circulación) equipado con un agitador suspendido, y un termopar se cargó con 362 g de Palmere M1218 PK (KLK Oleomas, Malasia). Posteriormente, se añadieron 5,25 g de óxido de bario anhidro y 2,3 g de ácido sulfúrico (76 %) al éster. La mezcla primero se secó al vacío a 100 °C aproximadamente durante una hora aproximadamente para retirar la humedad residual. El reactor se calentó a 160 °C aproximadamente, y se añadió óxido de etileno (PM 44,06 g/mol) a una presión inicial de 0,5 bar. Después de un período de inducción se observó una pequeña reacción exotérmica sobre la cual se prosiguió con la adición de óxido de etileno a una presión de 2 bar, hasta que se hubieron consumido 462 g de óxido de etileno en total. La temperatura de reacción en este punto es de 180-190 °C. Después de la reacción, se aplica un tiempo de enfriamiento de una hora al producto. El producto se neutraliza con 5 g de ácido acético aproximadamente (80 %). El rendimiento después de la filtración es del 90 % de un etoxilato de 7 moles.

Usando una técnica similar, se prepararon etoxilatos de 3,0, 10,0, y 15,0 moles de Palmere M1218 PK.

Ejemplo 2: Preparación de metiléster propoxilato de un ácido graso de rango estrecho

Un autoclave de vidrio de 2,5 l con camisa térmica (conectada a un termostato de circulación) equipado con un agitador suspendido, y un termopar se cargó con 241 g de Palmere M1218 PK (KLK Oleomas, Malasia). Posteriormente, se añadieron 3,5 g de óxido de bario anhidro y 1,53 g de ácido sulfúrico (76 %) al éster. La mezcla primero se secó al vacío a 100 °C aproximadamente durante una hora aproximadamente para retirar la humedad residual. El reactor se calentó a 160 °C aproximadamente, y se añadió óxido de propileno (PM 58,08 g/mol) a una presión inicial de 0,5 bar. Después de un período de inducción se observó una pequeña reacción exotérmica sobre la cual se prosiguió con la adición de óxido de propileno a una presión de 2 bar, hasta que se hubieron consumido 252 g de óxido de propileno en total. La temperatura de reacción en este punto es de 180-190 °C. Después de la reacción, se aplica un tiempo de enfriamiento de una hora al producto. El producto se neutraliza con 1 g de ácido acético aproximadamente (80 %). El rendimiento después de la filtración es del 90 % de un propoxilato de 4,3 moles.

Usando una técnica similar, se prepararon propoxilatos de 3,0, 5,0, y 7,0 moles de Palmere M1218 PK.

Ejemplo 3: Preparación de metiléster etoxilato de un ácido graso de rango estrecho

Un autoclave de vidrio de 2,5 l con camisa térmica (conectada a un termostato de circulación) equipado con un agitador suspendido, y un termopar se cargó con 362 g de Palmere M1218 PK (KLK Oleomas, Malasia). Posteriormente, se añadieron 5,25 g de cloruro estannoso (IV) fumante al éster. La mezcla primero se secó al vacío a 100 °C aproximadamente durante una hora aproximadamente para retirar la humedad residual. El reactor se calentó a 160 °C aproximadamente, y se añadió óxido de etileno (PM 44,06 g/mol) a una presión inicial de 0,5 bar. Después de un período de inducción se observó una pequeña reacción exotérmica sobre la cual se prosiguió con la adición de óxido de etileno a una presión de 2 bar, hasta que se hubieron consumido 429 g de óxido de etileno en total. La temperatura de reacción en este punto es de 150-160 °C. Después de la reacción, se aplica un tiempo de enfriamiento de una hora al producto. El producto no requiere neutralización. El rendimiento después de la filtración es del 90 % de un etoxilato de 6,5 moles.

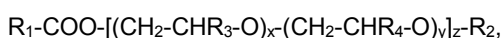
REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de un alquiléster de un ácido graso alcoxilado en una reacción en una sola fase que comprende las etapas de:

- 5 a) el suministro de un alquiléster de un ácido graso,
 b) la adición de un catalizador a dicho alquiléster de un ácido graso para obtener una primera mezcla, donde dicho catalizador es una combinación de un óxido de un metal alcalino-térreo/ácido mineral o un ácido de Lewis,
 10 c) la adición de uno o más óxidos de alquileo a dicha primera mezcla para obtener una segunda mezcla y
 d) el aislamiento del alquiléster de un ácido graso alcoxilado,

donde el ácido de Lewis es un haluro, en particular un cloruro, de los elementos del 3^{er} y el 4^o grupo principal y del 4^o y el 8^o grupo secundario del sistema periódico de los elementos.

15 2. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde el alquiléster de un ácido graso alcoxilado tiene la fórmula



20 donde R₁ y R₂ son independientemente el uno del otro un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono,
 R₃ y R₄ son independientemente el uno del otro H, alquilo C₁-C₁₀, preferentemente H, metilo o etilo,
 x, y, y z son independientemente entre sí un número entero que tiene un valor medio de 1 a 100, con la condición de que (x+y) · z ≤ 100.

25 3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el óxido de un metal alcalino-térreo y el ácido mineral se añaden simultánea o secuencialmente.

30 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el óxido de un metal alcalino-térreo es un óxido de los elementos del Grupo II, preferentemente óxido de bario.

5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el óxido de un metal alcalino-térreo está a una concentración inferior al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 a 1,5 % en peso.

35 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido mineral se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido nítrico, ácido fosfórico, preferentemente ácido sulfúrico.

40 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido mineral está a una concentración inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 2 % en peso.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación de óxido de un metal alcalino-térreo a ácido mineral está entre 1,5-2,5 y 0,5-1,5, preferentemente de 2 a 1.

45 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido de Lewis es un haluro de estaño, preferentemente SnCl₄ fumante.

10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido de Lewis está a una concentración inferior del 0,2 al 1,5 % en peso, preferentemente al 0,5-1,0 % en peso.

50 11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha primera mezcla de la etapa (b) se seca al vacío a una temperatura de entre 40 °C y 140 °C, preferentemente entre 80 °C y 140 °C, antes de realizar la etapa (c).

55 12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa (c) se lleva a cabo a una presión de 0,1 a 10 bar, preferentemente de 0,1 a 2,0 bar y a una temperatura de entre 40 °C y 200 °C, preferentemente de 160 °C a 200 °C.

60 13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el alquiléster de un ácido graso alcoxilado se aísla por filtración.

14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la segunda mezcla se acidifica para su neutralización antes de realizar la etapa (d).

65

Fig 1(a)

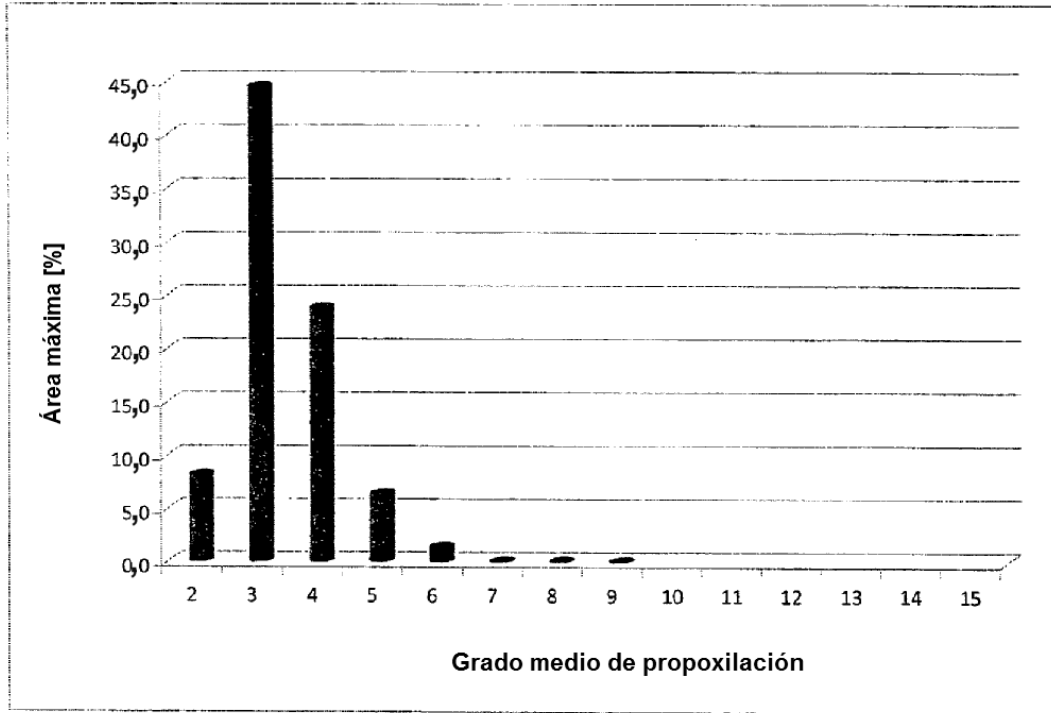


Fig 1(b)

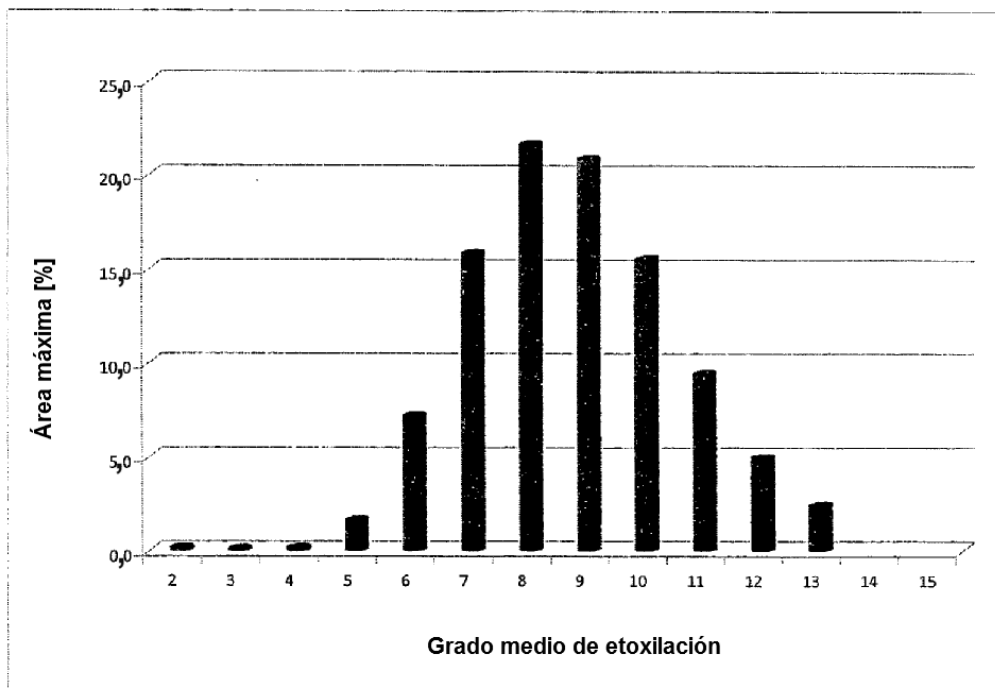


Fig 1(c)

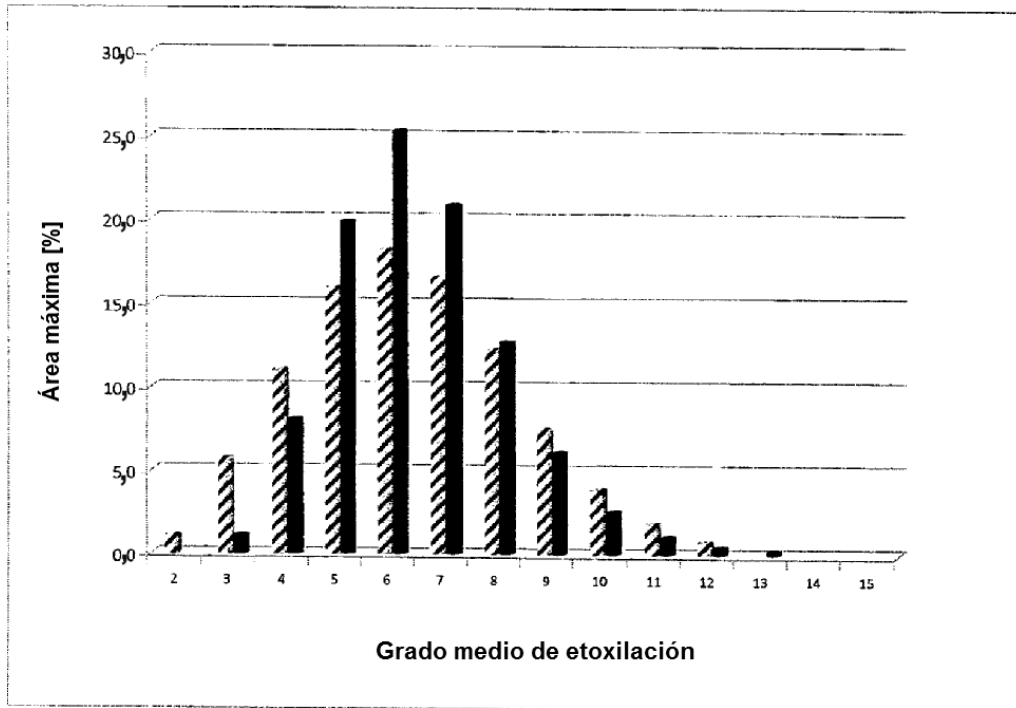


Fig 1(d)

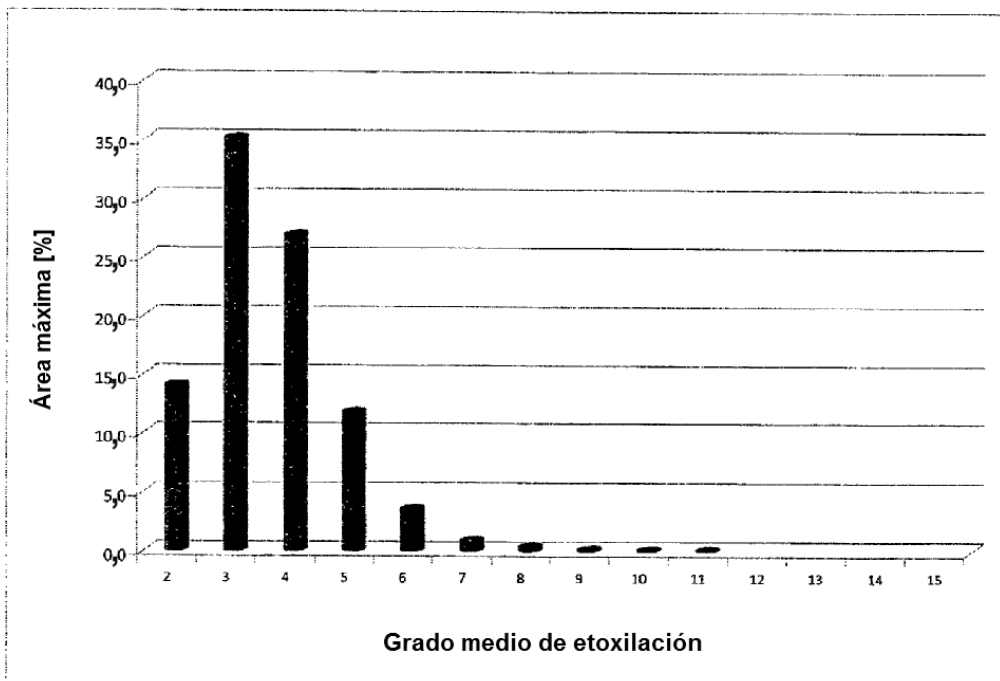


Fig 2

