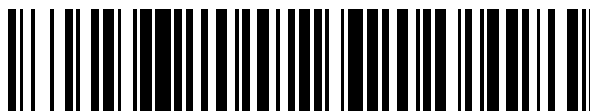


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 572**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2011 E 11764853 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2609069**

54 Título: **Procedimiento de preparación de adipato de di- α -metilbencilo**

30 Prioridad:

27.08.2010 FR 1056802

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.01.2015

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA
(100.0%)
Av. Maria Coelho Aguiar 215 Bloco B - 1º andar
Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP, BR**

72 Inventor/es:

RODRIGUES, EDSON

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 526 572 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 preparación de adipato de di- α -metilbencilo

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de adipato de di- α -metilbencilo mediante esterificación directa de ácido adípico y alcohol α -metilbencílico. Más precisamente, esta reacción proporciona rendimientos elevados y se realiza en condiciones suaves, en presencia de un catalizador elegido entre ortotitanatos de tetrahidrocarbilo.

10 **Contexto de la invención**

El adipato de di- α -metilbencilo o adipato de estiralilo es conocido en la técnica como plastificante para polímeros (por ejemplo, para poli(acetato de vinilo) y poli(cloruro de vinilo) o polietileno clorado o clorosulfonado), pero contribuye igualmente a mejorar otras funciones, tales como la procesabilidad (por ejemplo, para los copolímeros de estireno-acrilonitrilo, las resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, las resinas de metacrilato de metilo-butadieno-estireno), la fluidez (por ejemplo, para el moldeado de poliestireno), las propiedades a baja temperatura y de resistencia al ozono (por ejemplo, para vulcanizado de polietileno clorado o clorosulfonado).

La técnica anterior divulga diferentes maneras de preparar el adipato de di- α -metilbencilo:

20 - El documento US 2.755.262 propone dos procedimientos para la preparación de éster de di- α -metilbencilo:(i) mediante reacción de alcohol α -metilbencílico con cloruro de ácido dibásico, en presencia de una base terciaria tal como dimetilanimina, piridina o quinoleína y, en vista de la reacción con el subproducto cloruro de hidrógeno, (ii) mediante intercambio de éster entre alcohol α -metilbencílico y el dimetilo o dietilo del ácido dibásico, en presencia de un alcóxido metálico como catalizador.

25 - Zeinalov B. K. *et al.* ("Synthesis of α -phenylethyl esters of dibasic aliphatic acids, and a study of their plasticizing properties". En Sin. Prevrashch. Monomernykh Soedin, 1967, páginas 157-161, Bakú, URSS). "Synthesized di- α methylbenzyl adipate by reaction of chloride α -methyl benzyl with adipic acid in the presence of triethylamine").

30 - El documento JP 46038692 muestra la preparación de adipato de di- α -metilbencilo mediante transesterificación de alcohol α -metilbencílico (alcohol estiralílico- CAS 98-85-1) con un adipato. La síntesis usaba adipato de dietilo y una relación molar de alcohol α -metilbencílico:adipato de dietilo= 2,05. Esta síntesis se realizaba en presencia de 0,6 partes de etóxido de sodio por 37 partes de etanol, y usa tolueno como disolvente (los reactivos se disolvían en 270 partes de tolueno).

35 - El documento JP 46038693 revela que el adipato de di- α -metilbencilo puede prepararse mediante reacción de cloruro de ácido carboxílico con alcohol α -metilbencílico o cloruro de α -metilbencilo con ácido carboxílico.

40 Está actualmente en desarrollo la búsqueda de un procedimiento mejorado para preparar el adipato de di- α -metilbencilo, y apunta a una producción comercialmente viable con rendimientos mejorados en condiciones suaves, lo que representa una reducción del consumo de energía, con el fin de no favorecer la formación de subproductos indeseables que requieran operaciones de purificación suplementarias, lo que representa una reducción del coste.

45 **Descripción de la invención**

La presente invención tiene como objeto principal un procedimiento de preparación de adipato de di- α -metilbencilo mediante la esterificación de ácido adípico y alcohol α -metilbencílico, en presencia de un catalizador de ortotitanato de tetrahidrocarbilo. La invención se refiere especialmente a un procedimiento discontinuo o continuo para preparar el adipato de di- α -metilbencilo mediante esterificación catalítica directa, en presencia de ortotitanatos de tetrahidrocarbilo, ácido adípico y alcohol α -metilbencílico.

50 A pesar de los conocimientos básicos según los cuales los ésteres de ácidos carboxílicos pueden prepararse mediante reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes, el impedimento estérico del alcohol y el ácido carboxílico se ha considerado siempre como un obstáculo para este tipo de esterificación. La solicitante ha sido capaz de superar los prejuicios derivados de la técnica anterior y obtener rendimientos de conversión elevados gracias a una combinación particular de condiciones de esterificación con una elección juiciosa de catalizadores selectivos tales como ortotitanatos de tetrahidrocarbilo, que favorecen la reacción y que ayudan al mismo tiempo a evitar la formación de productos secundarios, por ejemplo, estireno y el éter correspondiente, en el transcurso de la esterificación

60 Un modo de realización particular del procedimiento de la invención comprende las etapas siguientes:

a. Se cargaron en un aparato dotado de una cubeta de reacción con una columna de condensación y medios de

agitación, a una relación molar entre alcohol α -metilbencílico y ácido adípico de 2,0:1 a 10:1, alcohol α -metilbencílico correspondiente a un exceso molar de 10 a 20 % con relación al ácido adípico y un catalizador de ortotitanato de tetrahidrocarbilo;

5 b. se calentó la mezcla hasta aproximadamente 180 °C.

c. se retiró el azeótropo de agua/alcohol formado continuamente en particular hasta una acidez inferior a 20 mg de KOH/ g, más particularmente entre 10 y 5 mg de KOH/g;

10 d. se retiró el exceso de alcohol α -metilbencílico;

e. se neutralizó y lavó el ácido adípico que no había reaccionado.

15 El procedimiento de la invención puede comprender eventualmente a continuación las etapas independientes siguientes que son independientes entre sí:

- se retiró el alcohol α -metilbencílico residual, especialmente por arrastre con vapor;

20 - se secó el producto restante;

- se filtró el producto restante.

25 El procedimiento de la invención se realiza convenientemente de manera continua o discontinua, en particular de manera discontinua.

Opcionalmente, se retira el oxígeno disuelto del alcohol α -metilbencílico antes de su mezclado con ácido y catalizador y el calentamiento de la mezcla en el recipiente de reacción, y/o se somete el adipato obtenido a una limpieza con vistas a la supresión del color del producto de reacción. En un modo de realización particular, se pone en práctica toda o una parte de la reacción de esterificación en atmósfera inerte. Por ejemplo, se emplea un flujo débil de nitrógeno durante el calentamiento de los reactivos hasta 120° C, hasta que el ácido se disuelve en el alcohol.

30 En un modo particular de realización, el catalizador se predisuelve en una cantidad suficiente de alcohol, antes de añadirse a la mezcla de alcohol y ácido. De manera particular también, se calienta la mezcla de alcohol α -metilbencílico y ácido adípico a la temperatura de reacción, preferiblemente aproximadamente a 180 °C, antes de la adición del catalizador.

40 Los ortotitanatos de tetrahidrocarbilo convenientes responden a la fórmula $Ti(OR)_4$, en la que R es un radical hidrocarbonado alifático cíclico lineal o ramificado que comprende de 1 a 24 átomos de carbono, particularmente de 1 a 6 átomos de carbono. Como ortotitanatos convenientes, se pueden citar, sin que esta lista sea limitante: titanatos de tetrametilo, tetraetilo, tetra-n-butilo, tetraisobutilo, tetra-*sec*-butilo, tetra-*terc*-butilo, tetraisopropilo, tetraoctadecilo, tetrafenilo, tetra-n-pentil-tetra-n-pentenilo y tetra-n-hexilo. Una cantidad adecuada de este catalizador está comprendida entre 10^{-6} y 1 %, particularmente entre 0,001 y 0,003 % del peso de la mezcla de ácido adípico y alcohol α -metilbencílico.

45 Particularmente, aunque esto no sea obligatorio, el procedimiento de esterificación de la invención no usa agentes de arrastre para extraer el agua formada a partir de la cubeta de reacción con el fin de desplazar el equilibrio termodinámico hacia el adipato. En lugar de esto, la temperatura usada en la reacción favorece la formación de un azeótropo binario entre el alcohol α -metilbencílico (11 %) y el agua (89 %), con un punto de ebullición de 93,5 °C, que permite extraer el azeótropo de la cubeta de reacción para eliminar el agua formada. Las densidades de las fases formadas después del enfriamiento son muy cercanas, por tanto difíciles de separar, así que se usa preferiblemente un exceso molar de alcohol de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 % con respecto a las exigencias estequiométricas, y el alcohol retirado no se recicla al reactor.

50 Es una relación molar de alcohol α -metilbencílico/ácido adípico que conviene a la reacción de 2,0:1 a 10:1, especialmente de 2,0: 1 a 10:2, particularmente de 2,4:1 a 2,8:1. El contenido de alcohol α -metilbencílico puede representar un exceso de 10 a 20 % molar con respecto a la cantidad estequiométrica.

60 Igualmente, en un modo particular de realización, cuando la reacción alcanza una conversión del 70 %, disminuye la cantidad de agua producida por la reacción, y por tanto se reduce igualmente la cantidad de azeótropo. Así, se reduce la presión con el fin de mantener la temperatura de la mezcla de reacción por encima del punto de ebullición. Preferiblemente, la reducción de la presión es lenta, hasta 2,67 kPa.

65 La eliminación del exceso de alcohol se realiza particularmente a aproximadamente 180 °C a 2,67 kPa, y el alcohol retirado no se recicla al reactor.

Las etapas usadas para la preparación de adipato de di- α -metilbencilo, después de la etapa de esterificación, se describen con detalle a continuación:

5 a. Se elimina el ácido adípico que no ha reaccionado por neutralización y lavado. Por ejemplo, se añade una solución acuosa de carbonato de sodio a la solución resultante a 50-55 °C para efectuar la neutralización del ácido que no ha reaccionado y la hidrólisis del catalizador. El uso de una solución alcalina fuerte, por ejemplo de hidróxido de sodio o potasio, es menos preferible, pues es más susceptible de provocar la hidrólisis del adipato de di- α -metilbencilo, volviendo más difícil neutralizar la acidez a un nivel aceptable en el caso de los plastificantes. Después
10 de la neutralización de la acidez residual, se retira la fase acuosa de la mezcla de reacción y se trata el producto de reacción, por ejemplo, por lavado con una solución de cloruro de sodio al 10 % en peso con el fin de eliminar los monoésteres residuales.

15 b. Se elimina el alcohol α -metilbencílico residual por arrastre con vapor o de cualquier otra manera adecuada.

Al no haber reaccionado ciertos alcoholes residuales, aproximadamente 1-2 % en peso, siquiera después de la retirada del exceso de alcohol, permanecen lo más a menudo en la fase orgánica en la neutralización y las etapas de lavado. Si esto es deseable, puede usarse un arrastre con vapor a aproximadamente 6,5 kgf/cm² para eliminar el alcohol y una parte del éter indeseable que se forma.
20

c. Puede evitarse el amarilleamiento del éster o suprimirse por una etapa de limpieza.

El color amarillo presente a veces en el adipato formado está probablemente ligado a la formación de impurezas cuya coloración está promovida o acelerada por la incorporación de oxígeno en el transcurso de la reacción de esterificación. Esto puede reducirse considerablemente eliminando previamente el oxígeno disuelto en el alcohol de partida, por ejemplo por burbujeo de gas inerte exento de oxígeno (por ejemplo nitrógeno) en el alcohol antes de añadir el ácido, el catalizador y calentarlos. O también, el ligero amarilleamiento del producto final, que ha adquirido en el transcurso del procedimiento, puede eliminarse igualmente, por ejemplo, pasando el producto final a través de un filtro que contiene carbono activo, o poniendo en contacto el producto final con carbono activo, y realizando a continuación una filtración. El uso de peróxido de hidrógeno es menos preferido, puesto que aunque pueda reducir el amarilleamiento, puede aumentar a cambio la acidez.
25
30

La temperatura de esterificación adecuada es de aproximadamente 180 °C. Las temperaturas cercanas a 190 °C y superiores favorecen la descomposición térmica del adipato de di- α -metilbencilo y la deshidratación y condensación del alcohol α -metilbencílico.
35

El seguimiento de la etapa de esterificación misma se efectúa especialmente por titulación de la mezcla de reacción con el fin de determinar su acidez y/o mediante medida del agua producida a partir de la mezcla de reacción.

40 El secado opcional del producto se realiza particularmente a baja presión, por ejemplo a 9,33 kPa, a una temperatura de aproximadamente 70 °C, hasta que se alcanza la humedad diana deseada, por ejemplo de 0,2 %, medida por ejemplo con un aparato de Karl Fischer.

Ejemplo

45 Se aplicó el modo de realización siguiente de la presente invención en un reactor apropiado dotado de medios de agitación y un cabezal de condensación:

- Se cargaron 445 kg de ácido adípico y 749 kg de alcohol estiralílico en el reactor a temperatura ambiente.

50 - Se llevó la temperatura de la mezcla a 20 °C en presencia de un flujo débil de nitrógeno, con agitación, hasta que se disuelva el ácido en el alcohol.

55 - Se llevó entonces la temperatura a 180 °C, a presión ambiental, y se añadieron 0,0267 kg de titanato de tetrabutilo (Tyzor™ TNTB, comercializado por la compañía Dupont de Nemours), disuelto en alcohol.

60 - Se retiró continuamente a presión ambiental el azeótropo de agua/alcohol a partir del cabezal del condensador, mientras que la reacción proseguía a una conversión del 70 %, se redujo después la presión lentamente y se mantuvo a aproximadamente 2,67 kPa hasta que la mezcla de reacción alcanza un índice de acidez de menos de 20 mg de KOH/g, más particularmente entre 10 y 5 mg de KOH/g.

65 - Se redujo la temperatura a aproximadamente 55 °C, se añadieron 19,6 kg de carbonato de sodio en solución acuosa y se mezclaron con agitación durante 30 minutos con el fin de neutralizar el producto final. A continuación, se lavó el producto de reacción con 13,1 kg de NaCl (solución al 10 % en peso). Se dejó reposar la mezcla, se separaron después las fases y se retiró la fase inferior.

ES 2 526 572 T3

- Se sometió entonces el producto restante a arrastre de vapor a $6,5 \text{ kgf/cm}^2$ a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ a una presión de 4 kPa durante 3 horas.

- 5 - Finalmente, se secó el producto a una presión de 5,33 kPa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta que la humedad sea de aproximadamente un 0,2 % en peso

El rendimiento de este procedimiento era del 92 % para una duración de 40 h, la tasa de conversión era del 96 % en 24 h.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de adipato de di- α -metilbencilo mediante esterificación de ácido adípico y alcohol α -metilbencílico, en presencia de un catalizador de ortotitanato de tetrahidrocarbilo.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ortotitanato de tetrahidrocarbilo se elige entre uno o varios titanatos de tetrametilo, tetraetilo, tetra-n-butilo, tetraisobutilo, tetra-*sec*-butilo, tetra-*terc*-butilo, tetraisopropilo, tetraoctadecilo, tetrafenilo, tetra-n-pentil-tetra-n-pentenilo y tetra-n-hexilo.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de dicho ortotitanato de tetrahidrocarbilo varía de 10^{-6} a 1 %, particularmente de 0,001 a 0,003 % en peso del peso del peso de la mezcla de reacción de ácido adípico y alcohol α -metilbencílico.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de alcohol α -metilbencílico:ácido adípico varía de 2,0:1 a 10:1, especialmente de 2,4:1 a 2,8:1.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de alcohol α -metilbencílico representa un exceso de 10 a 20 % molar con respecto a la cantidad estequiométrica.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en un aparato que comprende una cubeta de reacción dotada de una columna de condensación y medios de agitación, comprende las etapas siguientes:
- a. cargar el alcohol α -metilbencílico y el ácido adípico a una relación molar de 2,0: 1 a 10:1, correspondiendo el alcohol α -metilbencílico a un exceso molar de 10 a 20 %, y un catalizador de ortotitanato de hidrocarbilo;
- 25 b. calentar la mezcla hasta aproximadamente 180 °C;
- c. retirar continuamente el azeótropo de agua/alcohol formado, particularmente hasta una acidez inferior a 20 mg de KOH/g, más particularmente entre 10 y 5 mg de KOH/g;
- 30 d. retirar el exceso de alcohol α -metilbencílico;
- e. neutralizar y lavar el ácido adípico que no ha reaccionado.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque comprende las etapas siguientes que son independientes entre ellas:
- eliminar el alcohol α -metilbencílico residual, especialmente por arrastre con vapor;
- 40 - secar el producto restante
- filtrar el producto restante
8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el oxígeno disuelto se retira del alcohol α -metilbencílico antes de la reacción, particularmente mediante burbujeo de un gas inerte exento de oxígeno.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque, en la etapa c, cuando la conversión ha alcanzado el 70 %, se reduce la presión, particularmente a 2,67 kPa.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se realiza la totalidad o parte de la reacción de esterificación en atmósfera inerte, tal como de nitrógeno.
11. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se predisuelve el catalizador en una cantidad suficiente de alcohol α -metilbencílico antes de añadir a la mezcla de alcohol y ácido.
- 55 12. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se calienta la mezcla de ácido y alcohol, especialmente hasta 120 °C, hasta que el ácido se disuelve completamente en el alcohol α -metilbencílico, antes de añadir el catalizador a la mezcla.
- 60 13. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se calienta la mezcla de alcohol α -metilbencílico y ácido adípico a la temperatura de reacción antes de añadir el catalizador.
14. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se efectúa la eliminación del exceso de alcohol α -metilbencílico en la etapa d a baja presión, tal como a 2,67 kPa.