

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 672**

51 Int. Cl.:

C07C 51/295 (2006.01)

C07C 51/235 (2006.01)

C07C 59/305 (2006.01)

C07C 227/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2011 E 11702838 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2536680**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de éter carboxilatos**

30 Prioridad:

19.02.2010 EP 10154070

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

22.12.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BAUMANN, ROBERT;
BIEL, MARKUS CHRISTIAN;
DECKERS, ANDREAS;
OFTRING, ALFRED;
RITTIG, FRANK y
STAFFEL, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 554 672 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de éter carboxilatos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de éter carboxilatos. Los éter carboxilatos se preparan habitualmente paso a paso, disponiéndose previamente normalmente el alcoxilato, una base tal como NaOH y un catalizador como el cobre-Raney y llevándose esta mezcla de reacción bajo presión hasta la temperatura de reacción.

10 La clase de los éter carboxilatos como tensioactivos aniónicos suaves ya se conoce desde hace tiempo. Ya en el año 1934 el documento US 2.183.853 describe la preparación de éter carboxilatos mediante reacción de alcoxilatos con sodio y sal sódica de ácido cloroacético a temperaturas entre 160 y 200 °C. Para conseguir altos rendimientos y escasa formación de productos secundarios, se ha descrito que es ventajoso dosificar la base y ácido cloroacético con agitación en diferentes puntos del reactor. Para retirar el agua que se forma, o, añadida, de la solución de reacción y para conseguir una reacción lo más rápida posible, la reacción se lleva a cabo a de 70 a 90 °C y a una presión de aproximadamente 1 a 5 kPa (10 a 50 mbar).

15 El documento DE 31 35 946 describe como una variante adicional para la preparación de éter carboxilatos la oxidación directa de los alcoxilatos con oxígeno o gases que contienen oxígeno en medio alcalino acuoso sobre un catalizador de platino o paladio.

20 La deshidrogenación oxidativa de alcoholes para dar carboxilatos mediante reacción térmica del alcohol con metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalinos se conoce ya desde 1840 (Dumas y Stag, Ann, 35, 129 a 173). Esta reacción se llevó a cabo clásicamente sin catalizador y a temperaturas > 200 °C. En el documento US 2.384.818 del año 1945 se usó ya este procedimiento para la oxidación de aminoalcoholes.

También el uso de catalizadores para la deshidrogenación oxidativa se conoce desde hace tiempo. El documento US 2.384.817 del año 1942 describe la influencia positiva de compuestos de cadmio, cobre, níquel, plata, plomo y zinc sobre la velocidad de reacción.

25 El documento EP 0 620 209 describe un procedimiento para la preparación de sales de ácido carboxílico mediante la puesta en contacto de una solución acuosa de un alcohol primario con un hidróxido de metal alcalino en presencia de una cantidad efectiva de un catalizador cobre-Raney especial y activado, que contiene de 50 a 10.000 ppm de un elemento de cromo, titanio, niobio, tantalio, circonio, vanadio, molibdeno, manganeso, wolframio, cobalto y mezclas de los mismos o de 50 a 10.000 ppm de níquel. El alcohol puede ser alifático, aromático o un polialcohol. Se ha descrito que tanto el alcohol, - que se caracteriza en caso necesario por una cierta solubilidad en agua – como el carboxilato que se forma en la solución caliente e irritante deben ser estables. Además para la reacción es necesaria presión, para que puedan alcanzarse las temperaturas de reacción descritas. Como ejemplos se exponen aminoalcoholes, alcoholes aromáticos y etilenglicol.

35 El documento EP 1 125 633 describe el uso de cobre-Raney dopado (dopado con al menos un elemento del grupo del hierro y o un metal noble), cuya inactivación mediante aglomeración es claramente más reducida y los ciclos de uso por ello mayores. La invención se refiere a la preparación de ácidos carboxílicos a partir de alcoholes. Como ejemplo se presenta aquí también la deshidrogenación oxidativa de dietanolamina en condiciones fuertemente básicas a 160 °C y 1 MPa (10 bar) de presión. Los alcoholes deben ser solubles en agua y el alcohol así como el ácido carboxílico estables frente a la solución fuertemente básica.

40 El documento EP 1 125 634 describe un catalizador de lecho sólido de cobre-Raney (con dopado de hierro o metal noble), su fácil filtrabilidad de la solución de reacción y su uso en el marco de un procedimiento continuo. Como requisito para la reacción de los alcoholes se ha descrito que tanto reactante como producto deben ser estables en las soluciones fuertemente básicas y el alcohol deben presentar solubilidad en agua.

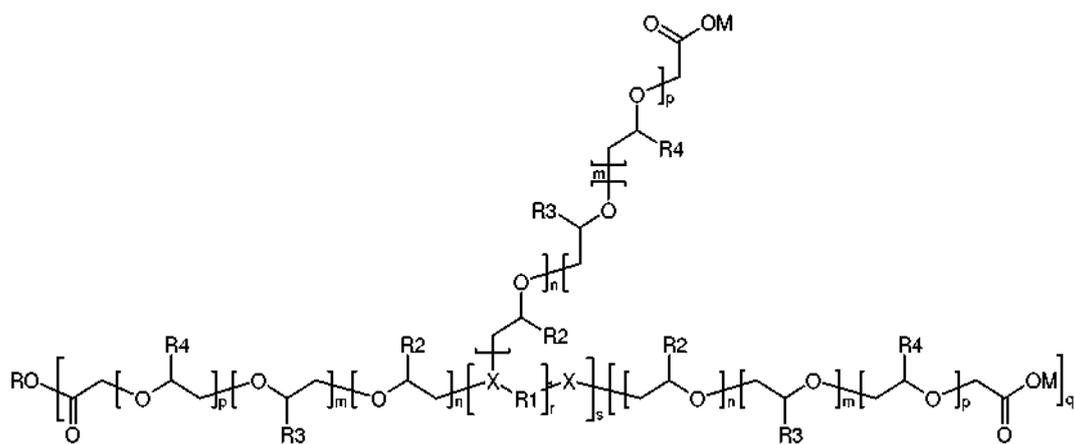
45 El documento US 5.916.840 describe para la preparación de sales de ácido carboxílico un catalizador soportado que comprende un material de soporte estable a los álcalis (por ejemplo, carbón activo) un metal de anclaje (por ejemplo, paladio) y un metal activo aplicado puntualmente (por ejemplo, cobre). La reacción tiene lugar en autoclaves por lotes con adición de agua a de 160 a 170 °C. Como continuación de este principio el documento WO 03/033140 describe otros catalizadores para la preparación de ácidos iminodiacéticos partiendo de dietanolamina. Como condición de reacción preferida se cita el uso de hidróxidos de metal alcalino (uso equimolar), uso de un disolvente y un catalizador (al menos 1 % en masa) a temperaturas de 120 a 220 °C bajo presión.

50 El documento WO 98/13140 describe un catalizador para la deshidrogenación de aminoalcoholes y derivados de etilenglicol, que consiste en circonio, cobre y en su caso otro metal. Se divulga la reacción de etilenglicoles tales como trietilenglicol con 1 eq de NaOH en solución acuosa a 180 °C y 1 MPa (10 bar) de presión en el catalizador descrito (30 % en masa).

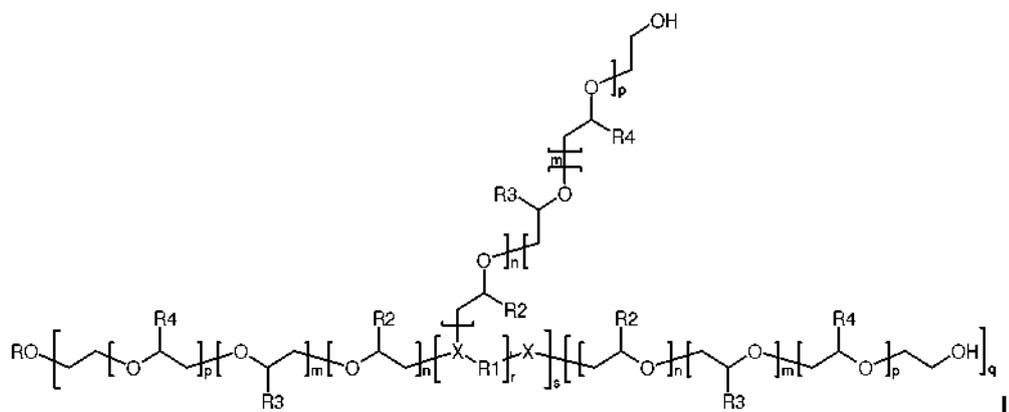
55 El documento US 4.110.371 describe un procedimiento para la preparación de sales de ácidos dicarboxílicos partiendo de compuestos que consisten en 2 a 6 unidades de etilenglicol con álcalis acuosos a temperaturas de 200 a 300 °C con el uso de un catalizador que consiste en níquel, cobre y cromo.

El documento US 3.717.676 describe un procedimiento para la preparación de sales alcalinas de oxipolicarboxilatos en el que un alcohol primario oxi-sustituido o polioxi-sustituido se hace reaccionar con hidróxido de metal alcalino, del 20 al 60 % de agua a 190 a 230 °C, una presión de 0,7 a 1,4 MPa (7 a 14 bar) y un catalizador de cadmio.

- 5 El documento JP 10 277 391 describe por último el uso de catalizadores de cobre ultrafinos con tamaños de grano de 1 a 20 micras para la preparación de éter carboxilatos alcalinos partiendo de polioxi-etilenoalquil éteres y su uso como tensioactivo aniónico en aplicaciones de jabones y cosmética. La fina distribución del catalizador muestra frente al cobre-Raney clásico o catalizadores de cobre-circonio una actividad claramente más alta (ejemplo comparativo con cobre-Raney de Degussa muestra bajo condiciones por lo demás equivalentes solo un rendimiento del 15 en lugar del 98 %).
- 10 Todos los procedimientos descritos presentan según esto una serie de desventajas, que a pesar del largo tiempo que se ha investigado ya en este campo no pudieron ser superadas. Así ha de trabajarse todavía bajo una combinación de presión, altas temperaturas y condiciones fuertemente alcalinas, lo que sobrecarga fuertemente el material usado (corrosión interna por fisuración), la reactividad está igualmente limitada, como la selectividad, los catalizadores empleados son caros, ya que deben doparse laboriosamente y coagulan durante el procedimiento, solo se pueden usar alcoholes solubles en agua y con ello a menudo más bien de cadena corta, además deben ser estables a las bases tanto el alcohol empleado como el producto que se forma y los éteres vinílicos, que frecuentemente se forman como productos de disociación, no son deseados en el producto que se forma, a este respecto sin embargo, analíticamente solo difícilmente detectables. Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento, que disminuya las desventajas citadas o las supere.
- 15
- 20 Se encontró sorprendentemente que un procedimiento para la preparación de éter carboxilato de fórmula I

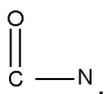


en el que el correspondiente alcoxilato de fórmula II



siendo respectivamente, independientemente entre sí

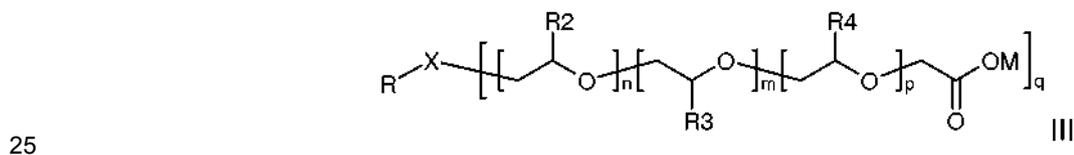
- 25 R1 un alquilo C₁ a C₅₀, mono-, di-, tri-,...poliamina,
X O, COO, CH₂-NH-O para r = 0 y q = 1 o N,



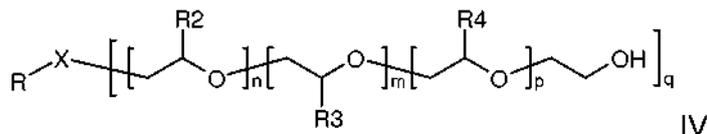
- 5 $\text{N}(\text{CH}_2)_r\text{O}$ para $r = 0$ a 50 y $q = 2$
 r un número entero de 0 a 50 ,
 R_2 H o alquilo C_1 a C_{10} ,
 R_3 H o un alquilo C_1 a C_{10} ,
 R_4 H o un alquilo C_1 a C_{10} ,
 M H o un metal, preferentemente alcalino, alcalinotérreo, amonio, base orgánica,
 n un número de 0 a 50 ,
 m es un número de 0 a 40 ,
 p es un número de 0 a 40 ,
 q es un número de 1 a 2 ,
 s es 0 o 1
 t es 0 a 20
 15 con la condición de que $n + m + p$ es al menos 1 y
 R es H o un metal, preferentemente alcalino, alcalinotérreo
 se hace reaccionar con una base con el uso de un catalizador de metal de transición y añadiéndose la base de manera continua a lo largo de un periodo de tiempo mayor de 30 minutos a la mezcla de reacción, consigue el objetivo propuesto.
 20 Hay diferentes formas de realización preferidas, siendo cuando s es 1 , R H o un metal, preferentemente alcalino, alcalinotérreo.

También hay intervalos preferidos para r . Presenta preferentemente valores de 1 a 20 y de manera especialmente preferida de 2 a 10 .

Se prefiere un procedimiento para la preparación de éter carboxilato de fórmula III

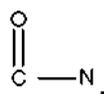


en el que el correspondiente alcoxilato de fórmula IV



siendo, respectivamente, independientemente entre sí

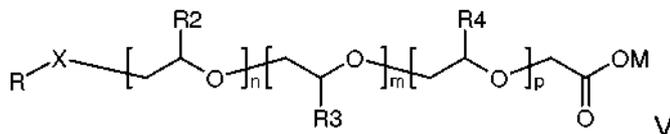
- 30 R H o un metal, preferentemente alcalino, alcalinotérreo
 X O, COO, $\text{CH}_2\text{-NH-O}$ para $q = 1$ o N,



- 35 $\text{N}(\text{CH}_2)_q\text{O}$ para $q = 2$
 R_2 H o alquilo C_1 a C_{10} ,
 R_3 H o un alquilo C_1 a C_{10} ,
 R_4 H o un alquilo C_1 a C_{10} ,
 M H o un metal, preferentemente alcalino, alcalinotérreo, amonio, base orgánica,
 n un número de 0 a 50 ,
 m es un número de 0 a 40 ,
 p es un número de 0 a 40 ,
 q es un número de 1 a 2 ,
 t es un número entero de 1 a 10 ,
 40 con la condición de que $n + m + p$ es al menos 1

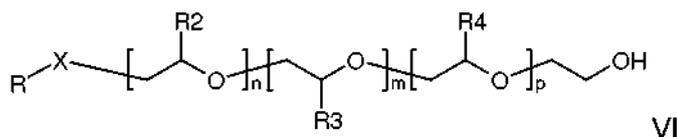
se hace reaccionar con una base con el uso de un catalizador de metal de transición y añadiéndose la base de forma continua a lo largo de un periodo de tiempo mayor de 30 minutos a la mezcla de reacción.

Un procedimiento para la preparación de éter carboxilato de la fórmula V



5

en el que el correspondiente alcoxilato de fórmula VI



VI

siendo respectivamente independientemente entre sí R H o un metal, preferentemente alcalino, alcalinotérreo

- 10 X es O,
 R2 H o alquilo C₁ a C₁₀,
 R3 H o un alquilo C₁ a C₁₀,
 R4 H o un alquilo C₁ a C₁₀,
 n un número de 0 a 50,
 m es un número de 0 a 40,
 15 p es un número de 0 a 40, preferentemente de 1 a 20, de manera especialmente preferida de 5 a 10,
 con la condición de que n + m + p es al menos 1
 se hace reaccionar con una base con el uso de un catalizador de metal de transición y añadiéndose la base de forma continua a lo largo de un periodo de tiempo mayor de 30 minutos a la mezcla de reacción.

- 20 Con referencia a los alcoxilatos empleados hay variantes preferidas, así se prefiere un procedimiento en el que independientemente entre sí

- R es H o un metal, preferentemente alcalino, alcalinotérreo
 X es O, R2 H o un alquilo C₂ a C₈,
 25 R3 H o un alquilo C₂ a C₈,
 R4 H o un alquilo C₂ a C₈,
 n es un número de 1 a 30,
 m es un número de 1 a 20,
 p es un número de 1 a 20,
 30 n + m + p es al menos 2.
 Se prefiere especialmente un procedimiento, en el que independientemente entre sí

- X O, COO
 R un alquilo C₂ a C₁₀,
 R2 H o un alquilo C₃ a C₅,
 35 R3 H o un alquilo C₃ a C₆,
 R4 H o un alquilo C₃ a C₆,
 n un número de 1 a 18,
 m es un número de 1 a 12,
 m es un número de 1 a 12,
 40 n + m + p es al menos 5.

R2, R3, R4 son a este respecto, siempre que estén presentes en especial hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo e iso-butilo siendo especialmente preferidos hidrógeno, metilo y etilo y muy especialmente preferidos metilo y etilo.

Para n los valores más preferidos se encuentran en el intervalo de 3 a 20.

- 45 También para m hay valores especialmente preferidos, estos se encuentran en el intervalo de 3 a 20.

Igualmente hay para p valores especialmente preferidos, estos se encuentran en el intervalo de 3 a 20.

La suma de n, m y p se encuentra de manera especialmente preferida en 3 a 20. A este respecto, las unidades de

alcóxido individuales pueden estar dispuestas de diferente manera, por ejemplo, estadísticamente, en forma de bloque o con un gradiente. Se prefieren especialmente procedimientos, en los que primero se emplea un óxido superior, como por ejemplo, óxido de propileno y luego se emplea EO.

- 5 Pueden emplearse en el procedimiento según la invención junto a diferentes óxidos de alquileo también diferentes alcoxilatos a, b, c,..., z al mismo tiempo o con un intervalo en el tiempo. Así pueden emplearse ventajosamente compuestos, en los que $R_a = C_{12, 14}$ a C_{20} y $R_b = C_2$ a C_{10} .

- 10 Como base se consideran fundamentalmente todos los compuestos que están en situación de desprotonar el alcoxilato. A ello pertenecen también las bases en el sentido de la definición de ácido-base de Bjerrum. Hay a este respecto determinadas bases preferidas y así un procedimiento, en el que la base se selecciona de un grupo que consiste en NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, hidróxido de amonio, hidróxido de colina e hidrotalcita, representa una forma de realización especialmente preferida de la presente invención. La hidrotalcita se prefiere especialmente cuando el producto debe presentar estrechas distribuciones de masa molar.

- 15 La adición de la base a la mezcla de reacción tiene lugar a este respecto durante la reacción de manera continua. Esto significa que la base de la mezcla de reacción debe añadirse en un momento en el que existan las condiciones de reacción.

Una forma de realización preferida representa un procedimiento en el que la base se añade a lo largo de un periodo de tiempo de más de 30 minutos a la mezcla de reacción. A este respecto la adición a lo largo de un periodo de tiempo en el intervalo de más de 2 h a 10 h, preferentemente en el intervalo de 5 h a 9 h y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 6 h a 8 h.

- 20 En la adición de forma continua de la base puede echarse ésta a la mezcla de reacción en diferentes puntos. Se prefiere especialmente que la base se añada al reactor en 2 a 10 puntos, preferentemente 3 a 5 puntos. Mediante este proceder puede reducirse aún más la concentración local en la mezcla de reacción y así impedirse más la formación de productos secundarios.

- 25 Como catalizador se consideran tanto como componente principal como componente secundario los metales de los de los grupos 4 a 12 es decir, de Ti a Zn y los que se encuentran entre ellos, prefiriéndose los de los grupos 8 a 11 es decir, Fe - Cu y los que se encuentran entre ellos. Y así se prefiere un procedimiento, en el que el catalizador de metal de transición contiene al menos un metal que se selecciona del grupo que consiste en Fe, Cu, Co y Ni.

- 30 El metal de transición puede presentarse en las más diversas formas, como metal puro o como óxido metálico, se encuentra preferentemente en forma activada, como metal-Raney. Especialmente preferido es cobre-Raney. Este puede estar aún más modificado, por ejemplo, mediante un dopado con otros metales. Es una ventaja del procedimiento según la invención que un dopado de este tipo no se requiere para alcanzar un buen resultado de la síntesis, pero igualmente puede ser ventajoso para una mejora adicional del resultado de la síntesis. La preparación de catalizadores de metal de transición apropiados se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 125 634 (Degussa), en el que se divulga un catalizador de lecho fijo sencillo de Cu-Raney. El documento EP 1 125 633 (Degussa) describe Cu-Raney con diferentes dopados [ej.: 1 % de Pt, 3 % de Fe, 2000 ppm de Cr o 1 % de V sobre Cu Raney], mostrándose que los catalizadores dopados en comparación con Cu-Raney los del país (Degussa BFX 3113W) desactivan menos. El documento WO 96/01146 (Monsanto) finalmente describe soporte de C con un metal noble, por ejemplo, Pt como metal de anclaje sobre el que está aplicado Cu. Esta técnica debe en todo caso impedir el sinterizado del Cu. Una combinación especialmente preferida de metales de transición es la de cobre y hierro. Se prefieren especialmente catalizadores DMC.

El catalizador permanece en el presente procedimiento solo en reducidas cantidades en el producto. Se prefiere un procedimiento en el que se presenta el producto M en el intervalo de 0,1 ppm al 1 %, preferentemente en el intervalo de 1 a 500 ppm y de manera especialmente preferida en el intervalo de 10 a 50 ppm.

- 45 El procedimiento según la invención puede, felizmente, también llevarse a cabo a gran escala. Así, se prefiere un procedimiento en el que se emplea más de 1 kg, preferentemente más de 10 kg, de manera especialmente preferida más de 100 kg y de manera muy especialmente preferida más de 1 t de alcoxilato.

Se prefiere el procedimiento según la invención, en el que la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de 140 °C a 220 °C. Se prefieren aún más procedimientos, que se llevan a cabo en el intervalo de temperatura de 160 a 200 °C y en especial en el intervalo de 160 a 190 °C, como por ejemplo, a 180 °C.

- 50 Como disolvente para el procedimiento según la invención se consideran fundamentalmente todos los disolventes, que son estables en las condiciones de reacción y no reaccionan ni con los reactivos ni con los productos. Se prefieren por ello disolventes seleccionados de la siguiente lista.

Nombre

NMP
dietilenglicoldimetil éter
trietilenglicoldimetil éter
tetraetilenglicoldimetiléter
dietilenglicoldietil éter
sal sódica del ácido [2-(2-metoxi-etoxi)-etoxi]
ácido {2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]-etoxi}-acético
decano
decalina
dodecano
vaselina
1,1,3,3-tetrametilurea
tributilamina
γ-butirolactona
undecano
terc-butilbenceno
dipropilcarbonato
2,5-dimetilpirrol
2,6-dimetilanisol
3,4-dimetilanisol
1,2-dimetilimidazol
4-terc-butil-1,2-dimetilbenceno

Y especialmente preferidos son los siguientes disolventes o medios de suspensión: N-metilpirrolidona, trietilenglicoldimetil éter, sal sódica del ácido [2-(2-metoxi-etoxi)-etoxi] y vaselina.

- 5 A este respecto hay también un intervalo de presiones preferido. Se prefiere un procedimiento, en el que la presión en el recipiente de reacción es menor de 1 MPa (10 bar), preferentemente menor de 0,5 MPa (5 bar), de manera especialmente preferida menor de 0,2 MPa (2 bar). Una ventaja especial del procedimiento según la invención es que también puede llevarse a cabo a presión normal, a este respecto se trata de la forma de realización más preferida.
- 10 Igualmente protegidos están los éter carboxilatos que se pueden preparar según este procedimiento y están preparados según este procedimiento.
- El empleo de estos éter carboxilatos en aplicaciones de limpieza, protección de plantas y cosmética, así como mediador de disolución representa un objeto adicional de la presente invención.
- También composiciones que comprenden éter carboxilatos preparados según este procedimiento son objeto de la presente invención.
- 15

Otros componentes habituales de este tipo de composiciones se citan, por ejemplo, en el documento WO 2008 / 071582.

La presente invención se explicará con más detalle mediante los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la

invención:

Ejemplos:

Ejemplo 1: Síntesis del etoxilato no iónico (tensoactivo A)

5 Se dispusieron previamente 300 g de una mezcla de alcoholes $C_{12,14}$ de $C_8 < 0,3$ % en peso, $C_{10} < 1,0$ % en peso, $C_{12} > 65,0$ % en peso, C_{14} 21,0 a 28,0 % en peso, C_{16} 4,0 a 8,0 % en peso, $C_{18} < 0,5$ % en peso, por ejemplo Radianol C_{12} - C_{16} 1726 de la empresa Oleon, con 2,6 g de KOH (45 % en peso en agua) y se deshidrataron conjuntamente a 80 °C y presión reducida (aproximadamente 2 kPa (20 mbar)). Entonces se añadieron a 150 °C 462 g de óxido de etileno y se hicieron reaccionar a esta temperatura. El final de la reacción se determinó a través de la caída de presión. Después de lavar con gas inerte y enfriar hasta temperatura ambiente se neutralizó el catalizador mediante adición de 1,25 g de ácido acético concentrado.

Ejemplo 2: Deshidrogenación oxidativa a presión normal en procedimiento por semi-lote

15 En un matraz de varias bocas de 2 l con termómetro interno, embudo de goteo y puente de destilación con columna se dispusieron previamente 498 g de tensoactivo A así como 30 g de cobre-Raney y se calentaron con agitación hasta 180 °C. A lo largo de un periodo de tiempo de 8 h se añadieron gota a gota 152 g de sosa (al 25 %) y el agua de la mezcla de reacción se destiló. Después de la adición completa de la sosa se agitó otros 30 minutos más. Tras enfriarse hasta 140 °C se filtró a través de una frita y se analizó la descarga.

Titulación con base fuerte:

7 mg de KOH/g

Titulación con base débil:

20 95 mg de KOH/g

Analítica número de OH:

Reactante: 119 mg de KOH/g

Descarga: 13 mg de KOH/g, corregido con base fuerte 6 mg de KOH/g; de ello resultó un rendimiento del 95 %.

RMN (DMSO, $CDCl_3 = 1/1$); RMN de 1H , ^{13}C desacoplado:

25 $\delta = 0,85$ (t, 3H, $-CH_3$), 1,25 (s, 20H, CH_2), 1,55 (m, 2H, $-CH_2CH_2-O$), 3,4 (m, 2H, CH_2-O), 3,6 (m, 24H, $O-CH_2-CH_2-O$ así como CH_2-OH del reactante), 3,75 (s, 1,77H, CH_2-COO). De ello resultó un rendimiento del 89 %.

30 HPLC: La muestra se separó en un sistema que se desarrolló para la determinación de polietilenglicol libre en tensoactivos no iónicos. El principio del análisis se basa en que las moléculas con restos alifáticos se mantienen en una fase inversa, mientras que las sustancias polares pasan por la columna sin retención. Con ayuda de una válvula de se transfirió la fracción no retardada a una columna de exclusión por tamaño sobre la que los componentes poliméricos se separaron de componentes secundarios de bajo peso molecular. El contenido en productos de disociación en la muestra analizada se encontró por debajo de 0,5 g/100 g.

Ejemplo 3: Deshidrogenación oxidativa bajo presión en procedimiento por lotes

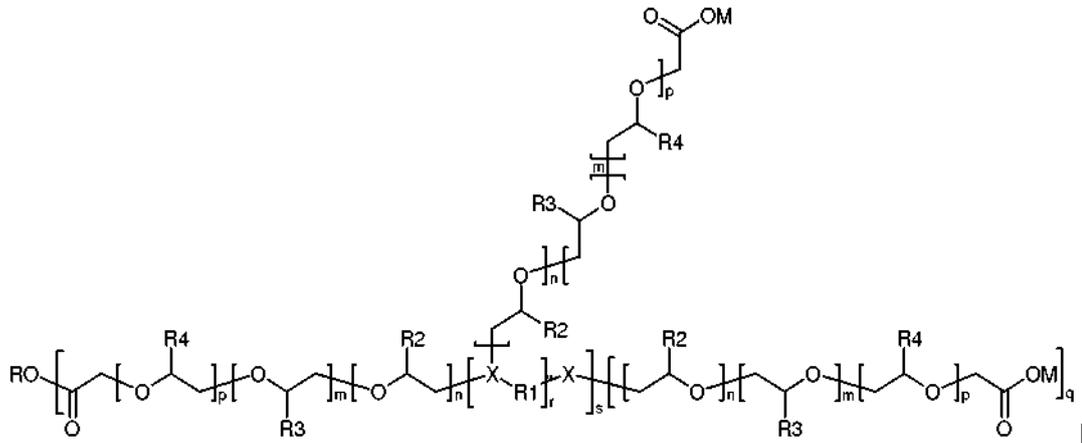
35 En un autoclave de 1,2 l con mantenimiento de presión a 1,5 MPa (15 bar) se pusieron 249 g de tensoactivo A junto con 15 g de cobre-Raney (Degussa) y 76 g de sosa (al 25 %) y se calentaron con agitación durante 10 h hasta 180 °C. Tras la separación del catalizador mediante filtración se separó la fase orgánica y mediante titulación con base débil (6 mg de KOH/g) se analizó o se determinó el rendimiento (6 %) con ayuda de una medición del número de OH (113 mg de KOH/g).

Ejemplo 4: Deshidrogenación oxidativa bajo presión en procedimiento por semi-lote

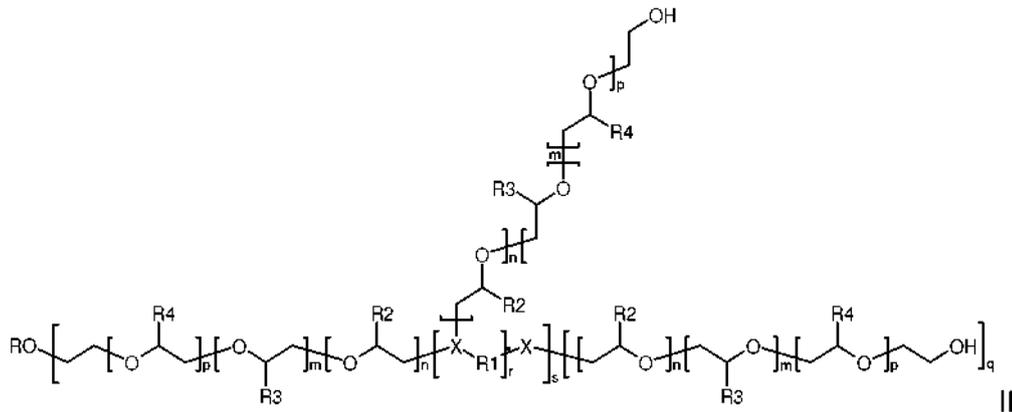
40 En un autoclave de 1,2 l con mantenimiento de presión a 1,5 MPa (15 bar) se pusieron 249 g de tensoactivo A junto con 15 g de cobre-Raney (Degussa) y se calentaron con agitación hasta 180 °C. En el transcurso de 7 h se dosificaron mediante una bomba de HPLC en total 76 g de sosa (al 25 %) en el autoclave y finalmente se agitó 30 minutos más. Tras la separación del catalizador mediante filtración se separó la fase orgánica y se analizó mediante titulación con base débil (9 mg de KOH/g) respectivamente, con ayuda de una medición del número de OH (115 mg de KOH/g) se determinó el rendimiento (3,5 %).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de éter carboxilato de fórmula I



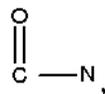
en el que el compuesto correspondiente de fórmula II



siendo, respectivamente, independientemente entre sí

R1 un alquileo C₁ a C₅₀, mono-, di-, tri-,...poliamina,

10 X O, COO, CH₂-NH-O para q = 1 y r = 0 o N,



N(CH₂)_tO para q = 2 y

r = 0 a 50

15 R2 H o alquilo C₁ a C₁₀,

R3 H o un alquilo C₁ a C₁₀,

R4 H o un alquilo C₁ a C₁₀,

M H o un metal, amonio o base orgánica,

n un número de 0 a 50,

m es un número de 0 a 40

p es un número de 0 a 40,

q es un número de 1 a 2,

5 s es 0 o 1,

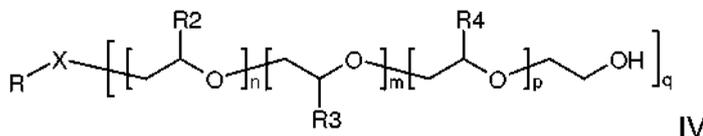
t es 0 a 20,

con la condición de que $n + m + p$ es al menos 1 y

R es H o un metal, preferentemente alcalino, alcalinotérreo

10 se hace reaccionar con una base usando un catalizador de metal de transición, que se presenta como cobre-Raney, y añadiéndose de forma continua la base a la mezcla de reacción a lo largo de un periodo de tiempo superior a 30 minutos.

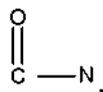
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, un compuesto de fórmula IV



siendo, respectivamente, independientemente entre sí

15 R H o un metal,

X O, COO, CH₂-NH-O para q = 1 o N,



N(CH₂)_tO para q = 2

R₂ H o alquilo C₁ a C₁₀,

20 R₃ H o un alquilo C₁ a C₁₀,

R₄ H o un alquilo C₁ a C₁₀,

M H o un metal, amonio o base orgánica,

n un número de 0 a 50,

25 m es un número de 0 a 40,

p es un número de 0 a 40,

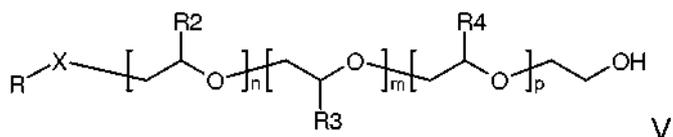
q es un número de 1 a 2,

t es un número de 1 a 10,

con la condición de que $n + m + p$ es al menos 1

30 se hace reaccionar con una base usando un catalizador de metal de transición y añadiéndose de forma continua la base a la mezcla de reacción a lo largo de un periodo de tiempo superior a 30 minutos.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** un compuesto de fórmula VI



siendo, respectivamente, independientemente entre sí

35 R es H o un metal

X es O,

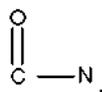
R₂ H o alquilo C₁ a C₁₀,

R₃ H o un alquilo C₁ a C₁₀,

5 R4 H o un alquilo C₁ a C₁₀,
 M H o un metal,
 n un número de 0 a 50,
 m es un número de 0 a 40,
 p es un número de 0 a 40,
 con la condición de que n + m + p es al menos 1
 se hace reaccionar con una base usando un catalizador de metal de transición y añadiéndose de forma continua la base a la mezcla de reacción a lo largo de un periodo de tiempo superior a 30 minutos.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, en el que independientemente entre sí

10 R es H o un metal
 X es O,



15 COO, CH₂-NH-O, N(CH₂)_tO R2 es H o un alquilo C₂ a C₈,
 R3 es H o un alquilo C₂ a C₈,
 R4 es H o un alquilo C₂ a C₈,
 n es un número de 1 a 30,
 m es un número de 1 a 20,
 p es un número de 1 a 20,
 n + m + p es al menos 2,

20 t es un número entero de 1 a 10.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la base se selecciona del grupo que consiste en NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, hidróxido de amonio, hidróxido de colina e hidrotalcita.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la base se añade a la mezcla de reacción a lo largo de un periodo de tiempo en el intervalo de 2 a 10 horas.

25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R representa alcalino o alcalinotérreo.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** M representa alcalino o alcalinotérreo.

30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de metal de transición es cobre-Raney, que está dopado con otros metales.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de 140 °C a 220 °C.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión en el recipiente de reacción es menor de 1 MPa (10 bar).