

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 902**

51 Int. Cl.:

C07C 51/295 (2006.01)

C07C 59/305 (2006.01)

C07C 51/235 (2006.01)

C07C 227/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2011 PCT/EP2011/052191**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11101336**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2011 E 11703014 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2536681**

54 Título: **Procedimiento para producir carboxilatos de éter**

30 Prioridad:

19.02.2010 EP 10154071

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

13.02.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, 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 2 600 902 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 producir carboxilatos de éter

- 5 La presente invención se refiere un procedimiento para producir carboxilatos de éter. Los carboxilatos de éter se producen habitualmente por lotes, cargando al inicio normalmente el alcoxilato, una base tal como NaOH y un catalizador, tal como cobre Raney, llevando esta mezcla de reacción a una temperatura de reacción bajo presión.
- 10 La clase de los carboxilatos de éter, como surfactantes aniónicos suaves, ya se conoce desde hace mucho tiempo. El documento US 2.183.853 del año 1934 describe ya la producción de carboxilatos de éter mediante conversión de alcoxilatos con sodio y sal de cloro acetato de sodio a temperaturas entre 160 y 200 °C. Con el fin de lograr altas conversiones y baja formación de producto secundario se describe como ventajoso agregar la base y ácido cloroacético agitando en diferentes sitios del reactor. Con el fin de retirar el agua resultante o añadida de la solución de reacción y con el fin de lograr una reacción tan rápida como es posible, la reacción se realiza a 70 hasta 90 °C y a una presión de aproximadamente 10 hasta 50 mbar.
- 15 El documento DE 31 35 946 describe como variante adicional para producir carboxilatos de éter la oxidación directa de los alcoxilatos con oxígeno o gases que contienen oxígeno en un medio alcalino sobre un catalizador de platino o de paladio.
- 20 La deshidrogenación por oxidación de alcoholes para obtener 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 ha realizado de manera clásica sin catalizador y a temperaturas > 200 °C. En el documento US 2,384,818 del año 1945 ya había sido aplicado este procedimiento para la oxidación de aminoalcoholes.
- El uso de catalizadores para la deshidrogenación por oxidación también se conoce desde hace mucho tiempo. El documento US 2,384,817 del año 1942 describe la influencia positiva de compuestos de cadmio, cobre, níquel, plata, plomo y zinc en la velocidad de reacción.
- 25 El documento EP 0 620 209 describe un procedimiento para producir sales de ácido carboxílico poniendo en contacto una solución acuosa de un alcohol primario con un hidróxido de metal alcalino en presencia de una cantidad efectiva de un catalizador, especial y activado, de cobre de Raney, el cual contiene 50 a 10.000 ppm de un elemento de cromo, titanio, niobio, tantalio, zirconio, vanadio, molibdeno, manganeso, volframio, cobalto y mezclas de los mismos o 50 a 10.000 ppm de níquel. El alcohol puede ser alifático, aromático o un poliol. Se describe que tanto el alcohol, el cual se caracteriza necesariamente por cierta hidrosolubilidad, como también el carboxilato resultante tienen que ser estables en la solución caliente cáustica. Además, para la reacción se requiere presión con el fin de poder lograr las temperaturas de reacción descritas. Como ejemplos se citan aminoalcoholes, alcoholes aromáticos dietilenglicol.
- 30 El documento EP 1 125 633 describe el uso de cobre de Raney dopado (dopaje con al menos un elemento del grupo de hierro y/o un metal noble), cuya desactivación por aglomeración es ostensiblemente menor y, por lo tanto, los ciclos de uso son mayores. La invención se refiere a la producción de ácidos carboxílicos a partir de alcoholes. Como ejemplo también se cita aquí la deshidrogenación por oxidación de dietanolamina en condiciones muy básicas a 160 °C y una presión de 10 bar. Los alcoholes tienen que ser hidrosolubles y tanto el alcohol como el ácido carboxílico tienen que ser estables frente a la solución muy básica.
- 35 El documento EP 1 125 634 describe un catalizador de lecho fijo de cobre de Raney (con dopaje de hierro o metal noble), su capacidad simple de filtrarse de la solución de reacción y su uso en el contexto de un procedimiento continuo. Como pre-requisito para la reacción de los alcoholes se describe que tanto el reactivo como también el producto tienen que ser estables en las soluciones fuertemente básicas y el alcohol tiene que presentar una hidrosolubilidad.
- 40 Para producir sales de ácido carboxílico, el documento US 5,916,840 describe un catalizador soportado que se compone de un material de soporte resistente a álcali (por ejemplo carbón activado), un metal de ancla (por ejemplo paladio) y un metal activo puntualmente aplicado (por ejemplo cobre). La reacción tiene lugar a 160 hasta 170 °C, en una autoclave de lote, añadiendo agua. Continuando este principio, el documento WO 03/033140 describe otros catalizadores para producir ácido iminodiacético a partir de dietanolamina. Como condición preferida de reacción se menciona el uso de hidróxidos de metal alcalino (empleo equimolar), el uso de un solvente y de 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 deshidrogenar aminoalcoholes y derivados de etilenglicol, el cual se compone de zirconio, cobre y opcionalmente de otro metal. Se divulga la reacción de etilenglicoles, como trietilenglicol con 1 equivalente de NaOH en solución acuosa a 180 °C y 10 bar de presión sobre el catalizador descrito (30 % en masa).

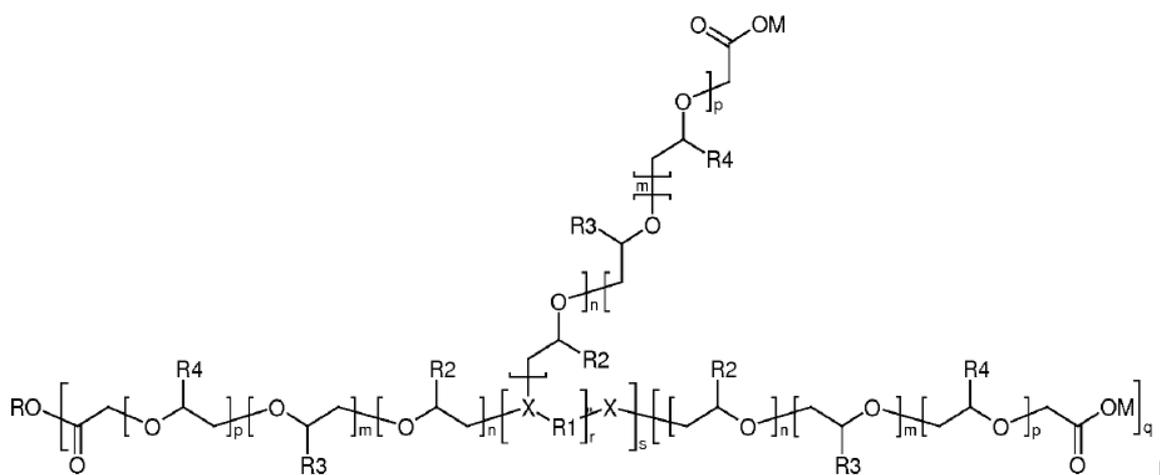
El documento US 4,110,371 describe un procedimiento para producir sales de ácido dicarboxílico a partir de compuestos que consisten en 2 a 6 unidades de etilenglicol con solución acuosa de hidróxido de metal alcalino a temperaturas desde 200 hasta 300 °C usando un catalizador compuesto de níquel, cobre y cromo.

5 El documento US 3,717,676 describe un procedimiento para producir sales de metal alcalino de oxipolicarboxilatos en el cual se hace reaccionar un alcohol primario oxisustituido o polioxisustituido con hidróxido de metal alcalino, 20 a 60 % de agua a 190 hasta 230 °C y una presión de 7 a 14 bar con un catalizador de cadmio.

10 El documento JP 10 277 391 finalmente describe el uso de catalizadores de cobre ultra-finos con tamaños de partícula desde 1 hasta 20 micras para producir carboxilatos de éter alquílico y su uso como surfactante aniónico en aplicaciones de jabón y cosméticos. La distribución fina de catalizador muestra una actividad ostensiblemente superior frente a los catalizadores clásicos de cobre de Raney o de cobre-zirconio (el ejemplo comparativo con cobre de Raney de Degussa muestra sólo una conversión de 15 en lugar de 98 % en condiciones por lo demás equivalentes).

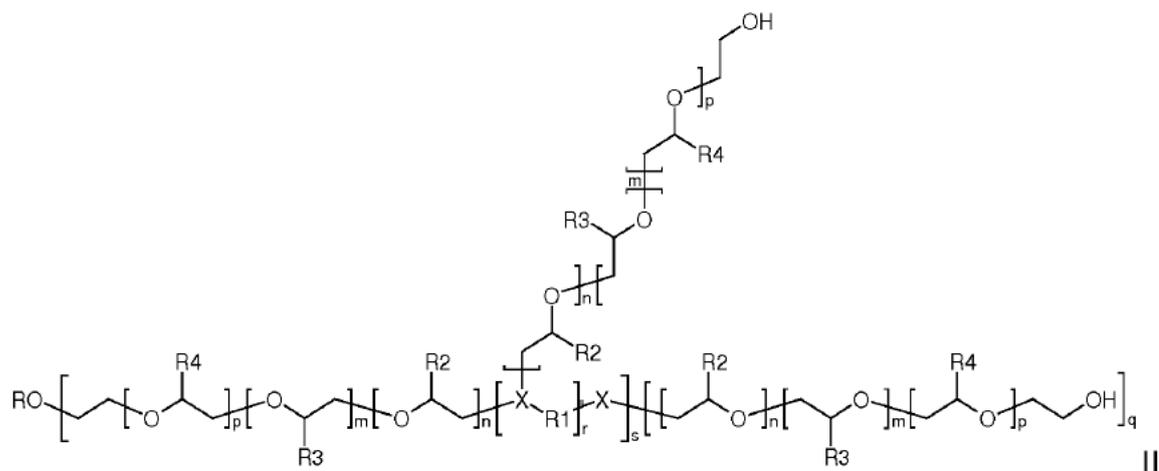
15 Todos los procedimientos descritos presentan por consiguiente una serie de desventajas que, a pesar del ya largo tiempo que se ha investigado en este campo, no han podido ser superadas. Todavía ha de operarse con una combinación de presión, altas temperaturas y condiciones fuertemente alcalinas, por lo cual el material usado sufre una fuerte carga (agrietamiento por corrosión bajo tensión), la reactividad también se limita tal como la selectividad, los catalizadores son costosos puesto que tienen que doparse de manera complicada y se forman grumos durante el procedimiento; solamente pueden usarse alcoholes hidrosolubles y, por lo tanto, con frecuencia de cadena bastante corta; además, tanto el alcohol usado como también el producto resultante tienen que ser estables frente a las bases y los ésteres de vinilo que resultan con frecuencia en calidad de productos de disociación que no son deseables en el producto resultante y son muy difíciles de detectar analíticamente. Por lo tanto es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento que disminuya o elimine las desventajas mencionadas.

20 Se ha encontrado de manera sorprendente que el objetivo se logra con un procedimiento para preparar carboxilato de éter de la fórmula I



25

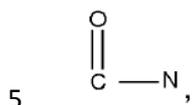
en el cual se hace reaccionar el alcoxilato correspondiente de la fórmula II



En la cual de manera independiente entre sí

R1 es un alquilo de C₁ a C₅₀, mono-, di-, tri-,...poliamina,

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



N(CH₂)_tO para r = 0 a 50 y q = 2,

r es un número entero de 0 a 50,

R2 es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

R3 es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

10 R4 es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

M es H o un metal, preferiblemente un metal alcalino, alcalinotérreo, amonio, una base orgánica,

n es un número de 0 a 50,

m es un número de 0 a 40,

p es un número de 0 a 40,

15 q es un número de 1 a 20,

s es 0 o 1,

t es 0 a 20,

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

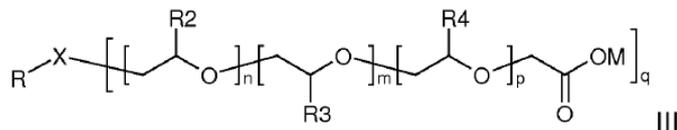
20 R es un alquilo de C₁ a C₅₀, alquenoilo de C₁ a C₅₀, alquinoilo de C₁ a C₅₀, arilo de C₆ a C₅₀, alquilarilo de C₆ a C₅₀, H o un metal, preferiblemente alcalino, alcalinotérreo

con una base usando un catalizador de metal de transición que está presente como cobre de Raney, y en cuyo caso la presión en el recipiente de reacción es de menos de 10 bar.

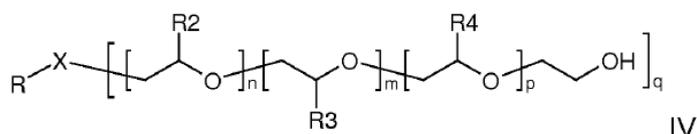
25 Hay diferentes modalidades preferidas; en una, si s es 0, R es un alquilo de C₁ a C₅₀, alquenoilo de C₁- a C₅₀, alquinoilo de C₁ a C₅₀, arilo de C₆ a C₅₀ o alquilarilo de C₆ a C₅₀ y en otra, si s es 1, R es H o un metal, preferiblemente alcalino, alcalinotérreo.

También existen intervalos preferidos para r. Éste presenta preferiblemente valores de 1 a 20 y particularmente preferible de 2 a 10.

Se prefiere un procedimiento para producir carboxilatos de éter de la fórmula III



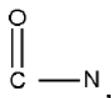
5 en el cual se hace reaccionar el alcoxilato correspondiente de la fórmula IV



en cuyo caso respectivamente, independientemente entre sí,

R es un alquilo de C₁ a C₅₀, alquínilo de C₁ a C₅₀, alquínilo de C₁ a C₅₀, arilo de C₆ a C₅₀, alquilarilo de C₆ a C₅₀, H o un metal, preferiblemente alcalino, alcalinotérreo,

10 X es O, COO, CH₂-NH-O para q = 1 o N,



N(CH₂)_tO para q = 2,

R₂ es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

R₃ H o alquilo de C₁ a C₁₀,

15 R₄ es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

M es H o un metal, preferiblemente alcalino o alcalinotérreo, amonio, base orgánica,

n es un número de 0 a 50,

m es un número de 0 a 40,

p es un número de 0 a 40,

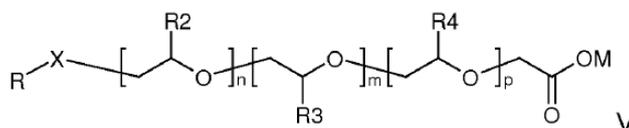
20 q es un número de 1 a 2,

t es un número de 1 a 10,

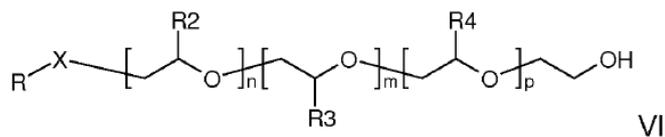
con la condición de que n + m + p sea al menos 1

con una base usando un catalizador de metal de transición que se presenta como cobre de Raney, y la presión en el envase de reacción es de menos de 5 bar.

25 Un procedimiento para producir carboxilato de éter de la fórmula V



en el cual se hace reaccionar el correspondiente alcoxilato de la fórmula VI



en la cual respectivamente, de modo independiente entre sí, R es alquilo de C₁ a C₅₀, alqueno de C₁ a C₅₀, alquino de C₁ a C₅₀, arilo de C₆ a C₅₀, alquilarilo de C₆ a C₅₀, H o un metal, preferiblemente alcalino, alcalinotérreo

- 5 X es O,
R2 es H o alquilo de C₁ a C₁₀,
R3 es H o un alquilo de C₁ a C₁₀,
R4 es H o un alquilo de C₁ a C₁₀,
n es un número de 0 a 50,
- 10 m es un número de 0 a 40,
p es un número de 0 a 40, preferiblemente de 1 a 20, particularmente preferible de 5 a 10,
con la condición de que n + m + p sea al menos 1
- con una base usando un catalizador de transición, el cual está presente como cobre de Raney, y en cuyo caso la presión en el recipiente de reacción es de menos de 2 bar
- 15 En referencia a los alcoxilados empleados en variantes preferidas, se prefiere entonces un procedimiento en el cual, independientemente entre sí,
R es un alquilo de C₁ a C₅₀, alqueno de C₁ a C₅₀, alquino de C₁ a C₅₀, arilo de C₆ a C₅₀, alquilarilo de C₆ a C₅₀, H o un metal, preferiblemente alcalino, alcalinotérreo
X es O, R2 es H o un alquilo de C₂ a C₈,
- 20 R3 es H o un alquilo de C₂ a C₈,
R4 es H o un alquilo de 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,
- 25 n + m + p es al menos 2.
Particularmente se prefiere un procedimiento en el cual, independientemente entre sí
X O, COO
R es un alquilo de C₂ a C₁₀,
R2 es H o un alquilo de C₃ a C₅,
- 30 R3 es H o un alquilo de C₃ a C₆,
R4 es H o un alquilo de C₃ a C₆,
n es un número de 1 a 18,
m es un número de 1 a 12,

ES 2 600 902 T3

m es un número de 1 a 12,

n + m + p es al menos 5.

R es en este caso principalmente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo y 2-propilheptilo, dodecilo, tridecilo, mistirilo, laurilo, i-C17, grasa de aceite de cebo (C16,18), behenilo.

- 5 En este caso, R2, R3, R4, si están presentes, independientemente entre sí, son principalmente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo e iso-butilo, en cuyo caso particularmente se prefieren hidrógeno, metilo y etilo y muy particularmente se prefieren metilo y etilo.

Para n de la manera más preferida los valores se encuentran en el intervalo de 3 a 20.

También para m los valores preferidos particularmente se encuentran en el intervalo de 3 a 20.

- 10 Asimismo, para p los valores particularmente preferidos se encuentran en el intervalo de 3 a 20.

La suma de n, m y p se encuentra de manera particularmente preferida en 3 a 20. En este caso, las unidades individuales de alcoxilo pueden estar dispuestas de diferente manera, por ejemplo de manera aleatoria, en forma de bloques o con un gradiente. Particularmente se prefieren procedimientos en los que se usa primero un óxido superior tal como, por ejemplo, óxido de propileno y luego EO.

- 15 Además de diferentes óxidos de alquileo, en el procedimiento de la invención también pueden emplearse diferentes alcoxilatos a, b, c, ..., z simultáneamente o con desfase de tiempo. De esta manera, pueden emplearse ventajosamente compuestos en los cuales $R_a = C_{12, 14}$ a C_{20} y $R_b = C_2$ a C_{10} .

Como bases se toman en consideración fundamentalmente todos los compuestos que son capaces de desprotonizar el alcoxilado empleado. Estas incluyen también las bases en el sentido de la definición de ácido-base de Bjerrum. En tal caso existen determinantes bases preferidas y por tanto un procedimiento en el cual la base se selecciona del grupo compuesto por NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, hidróxido de aluminio, hidróxido de colina e hidrotalcita representa una modalidad particularmente preferida de la presente invención. La hidrotalcita se prefiere particularmente si el producto debe presentar distribuciones estrechas de masa molar.

- 20 La adición de la base a la mezcla de reacción se efectúa en este caso durante la reacción, ya sea en forma de lotes o de manera continua. Esto significa que la base o partes de la base se añaden a la mezcla de reacción en un momento en el que se presentan las condiciones de reacción.

Por consiguiente, una modalidad preferida es un procedimiento en el cual la base se añade en 2 a 10000 ocasiones a la mezcla de reacción. La adición se efectúa preferentemente en 3 a 1000, particularmente preferible en 4 a 100 ocasiones y muy particularmente preferible en 5 a 20 ocasiones.

- 30 Otra modalidad preferida representa un procedimiento en el cual la base se añade a la mezcla de reacción durante un lapso de más de 30 minutos. En tal caso, la adición es particularmente ventajosa durante un lapso de tiempo en el intervalo de más de 2 h a 10 h, preferiblemente en el intervalo de 5 h a 9 h y muy particularmente preferiblemente en el intervalo de 6 h a 8 h.

- 35 En ambos casos, es decir tanto en el caso de la adición de la base en forma continua como también en el de la adición de la base por lotes, esta puede agregarse a la mezcla de reacción en sitios diferentes. Particularmente se prefiere si la base se añade al reactor en 2 a 10 sitios, preferentemente 3 a 5 sitios. Por medio de este procedimiento, la concentración local de la base en la mezcla de reacción puede reducirse aún más y de esta manera se suprime más la formación de productos secundarios.

- 40 Como catalizador, tanto como componente principal como también el componente secundario pueden considerarse los metales de los grupos 4 a 12, es decir desde Ti a Zn y los que se encuentran entre estos.

El metal de transición se encuentra en forma activada como cobre de Raney. Este también puede estar modificado aún más, por ejemplo mediante un dopaje con otros metales. Una ventaja del procedimiento de la invención es que no se requiere un dopaje de este tipo para lograr un buen resultado de síntesis, aunque puede ser ventajoso para seguir mejorando el resultado de síntesis. La producción de catalizadores adecuados de metal de transición está descrita, por ejemplo, en el documento EP 1 125 634 (Degussa), en el cual se divulga un catalizador de lecho fijo de Raney-Cu. El documento EP 1 125 633 (Degussa) describe Raney-Cu con diferente dopaje [ejemplo: 1 % de Pt, 3 % de Fe, 2000 ppm de Cr o 1 % de V sobre Raney Cu], en cuyo caso se muestra que los catalizadores dopados se desactivan menos en comparación con Raney-Cu convencional (Degussa BFX 3113W). El documento WO 96/01146 (Monsato) finalmente describe un soporte de C con un metal noble, por ejemplo Pt como metal de ancla sobre el Cu.

- 50 Esta técnica también debería impedir la sinterización del Cu. Una combinación particularmente preferida de metales de transición es de cobre y hierro. Principalmente se prefieren catalizadores DMC.

En el presente procedimiento el catalizador permanece en el producto solamente en pequeñas cantidades. Se prefiere un procedimiento en el cual el producto presenta M en el intervalo de 0,1 ppm a 1 %, preferentemente en el intervalo de 1 a 500 ppm y particularmente preferible en el intervalo de 10 a 50 ppm.

- 5 Por suerte, el procedimiento de la invención también puede realizarse a gran escala. De esta manera se prefiere un procedimiento en el cual se usa más de 1 kg, preferentemente más de 10 kg, particularmente preferible más de 100 kg y muy particularmente preferible más de 1 t de alcoxilado.

Se prefiere el procedimiento de la invención en el cual la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de 140 °C a 220 °C. Se prefieren aún más procedimientos que se realizan en el intervalo de temperaturas de 160 a 200 °C y principalmente en el intervalo de 160 a 190 °C, tal como por ejemplo a 180 °C.

- 10 Como solventes para el procedimiento de la invención se consideran fundamentalmente todos los solventes que son estables en las condiciones de reacción y no reaccionan con los reactivos ni con los productos. Por lo tanto se prefieren solventes seleccionados de la siguiente lista.

Nombre
NMP
éter dimetílico de dietilenglicol
éter dimetílico de trietilenglicol
éter dimetílico de tetraetilenglicol
éter dietílico de dietilenglicol
sal sódica de ácido [2-(2-metoxietoxi)etoxi]
ácido {2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etoxi}acético
decano
decalina
dodecano
aceite blanco
1,1,3,3-tetrametilurea
tributilamina
γ-butirolactona
ter-butilbenceno
Undecano
ter-butilbenceno
carbonato de dipropilo
2,5-dimetilpirrol
2,6-dimetilanisol
3,4-dimetilanisol
1,2-dimetilimidazol
4-ter-butil-1,2-dimetilbenceno

- 15 Y particularmente se prefieren los siguientes solventes o agentes de suspensión: N-metilpirrolidona, éter dimetílico de trietilenglicol, sal sódica de ácido [2-(2-metoxi-etoxi)-etoxi] y aceite blanco.

En este caso también hay un intervalo preferido de presión. Se prefiere un procedimiento en el cual la presión en el recipiente de reacción sea de menos de 10 bar, preferentemente menos de 5 bar, particularmente preferible menos de 2 bar. Una ventaja particular del procedimiento de la invención es que también puede realizarse a presión atmosférica y esta es la modalidad más preferida.

- 20 Asimismo se protegen los carboxilatos de éter que pueden producirse de acuerdo con este procedimiento y producidos de acuerdo con este procedimiento.

El uso de estos carboxilatos de éter en aplicaciones de limpieza, de protección de plantas y relacionadas con cosméticos, y también como solubilizadores representa otro objetivo de la presente invención.

- 25 También son objeto de la presente invención composiciones que comprenden carboxilatos de éter preparados de acuerdo con este procedimiento.

Otros componentes comunes de las composiciones de este tipo se mencionan, por ejemplo, en el documento WO 2008 / 071582.

La presente invención se explica con más detalle por medio de los siguientes ejemplos que no restringen el alcance de la invención.

Ejemplos:

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

- 5 Se dispusieron inicialmente 300 g de una mezcla de alcoholes de C_{12, 14} de C₈ < 0,3 % en peso, C₁₀ < 1,0 % en peso, C₁₂ > 65,0 % en peso, C₁₄ 21,0 a 28,0 % en peso, C₁₆ 4,0 a 8,0 % en peso, C₁₈ < 0,5 % en peso, por ejemplo Radianol C₁₂-C₁₆ 1726 de la compañía Oleon, con 2,6 g de KOH (45 % en peso en agua) y se deshidrataron conjuntamente a 80 °C y presión reducida (aproximadamente 20 mbar). Luego se agregaron por adición 462 g de óxido de etileno a 150 °C y se hicieron reaccionar a esta temperatura. El final de la reacción se determinó por la caída de presión. Después de purgar con gas inerte y enfriar a temperatura ambiente, el catalizador se neutralizó añadiendo 1,25 g de ácido acético concentrado.

Ejemplo 2: Deshidrogenación por oxidación a presión normal en un procedimiento semi-continuo

- 15 En un matraz de 2 l con varios cuellos, con termómetro interno, embudo de goteo y puente de destilación con columna se cargaron inicialmente 498 g de tensoactivo A y 30 g de cobre de Raney, y se calentó a 180 °C agitando. Durante un lapso de tiempo de 8 h se añadieron gota a gota 152 g de hidróxido de sodio (al 25 %) y se destiló el agua de la mezcla de reacción. Después de añadir completamente el hidróxido de sodio la agitación continuó durante otros 30 minutos. Después de enfriar a 140 °C se filtró a través de una frita y se analizó la sustancia descargada.

Titulación de base fuerte:

- 20 7 mg de KOH/g

Titulación de base débil:

95 mg de KOH/g

Análisis del índice de OH:

Reactivo: 119 mg de KOH/g

- 25 Sustancia descargada: 13 mg de KOH/g, corregido con base fuerte: 6 mg de KOH/g; de lo cual resultó una conversión de 95 %.

RMN (DMSO, CDCl₃ = 1/1); ¹H-RMN, ¹³C desacoplado:

δ = 0,85 (t, 3H, -CH₃), 1,25 (s, 20H, CH₂), 1,55 (m, 2H, -CH₂CH₂-O), 3,4 (m, 2H, CH₂-O), 3,6 (m, 24H, O-CH₂-CH₂-O así como CH₂-OH del reactivo), 3,75 (s, 1,77H, CH₂-COO). De esto resultó una conversión de 89 %.

- 30 HPLC: la muestra fue separada en un sistema que había sido desarrollado para la determinación de polietilenglicol libre en tensoactivos no iónicos. El principio de análisis se basa en que las moléculas con residuos alifáticos se retienen en una fase inversa, mientras que las sustancias polares pasan por la columna sin retención. Con ayuda de una válvula interlocutora se transfirió la fracción no retardada a una columna de exclusión por tamaños en la cual los componentes poliméricos fueron separados de los componentes secundarios con bajo peso molecular. El contenido de productos de disociación en la muestra investigada se encontraba por debajo de 0,5 g/100 g.

Ejemplo 3: Deshidrogenación por oxidación a presión en el procedimiento por lotes

- 40 En una autoclave de 1, 2 l con mantenimiento de presión a 15 bar se cargaron inicialmente 249 g de surfactante A conjuntamente con 15 g de cobre de Raney (Degussa) y 76 g de hidróxido de sodio (al 25 %) y se calentó a 180 °C agitando durante 10 horas. Después de retirar el catalizador mediante filtración, se separó la fase orgánica y se analizó por medio de titulación en base débil (6 mg de KOH/g) o se determinó con ayuda de una medición del índice de OH (113 mg de KOH/g) se determinó la conversión (6 %).

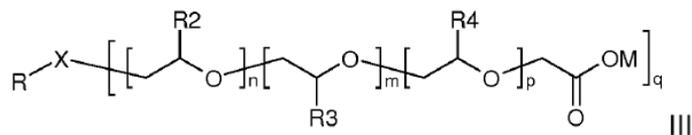
Ejemplo 4: Deshidrogenación por oxidación a presión en el procedimiento semi-continuo

- 45 En una autoclave de 1,2 l con mantenimiento de presión a 15 bar se cargaron inicialmente 249 g de tensoactivo A conjuntamente con 15 g de cobre de Raney (Degussa) y se calentó a 180 °C agitando. En el transcurso de 7 horas a la autoclave fueron añadidos en total 76 g de hidróxido de sodio (al 25 %) por medio de una bomba de HPLC y finalmente siguió agitándose por 30 minutos más. Después de retirar el catalizador mediante filtración, la fase orgánica fue separada y se analizó por medio de titulación en base débil (9 mg de KOH/g) o con ayuda de una

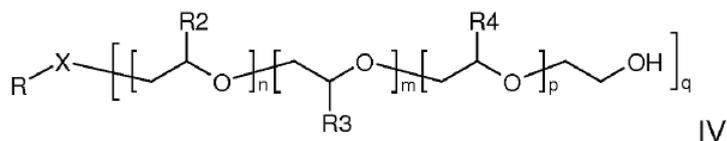
medición de índice de OH (115 mg de KOH/g) se determinó la conversión (3,5%).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir carboxilato de éter de la fórmula III



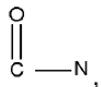
5 haciendo reaccionar el compuesto de la fórmula IV



en la cual en cada caso, de manera independiente entre sí

R es alquilo de C₁ a C₅₀, alquenoilo de C₁ a C₅₀, alquinilo de C₁ a C₅₀, arilo de C₆ a C₅₀, alquilarilo de C₆ a C₅₀, H o un metal

10 X es O, COO, CH₂-NH-O para q = 1 o N,



N(CH₂)_tO para q = 2,

R2 es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

R3 es H o un alquilo de C₁ a C₁₀,

15 R4 es H o un alquilo de C₁ a C₁₀,

M es H o un metal, un amonio o una base orgánica,

n es un número de 0 a 50,

m es un número de 0 a 40,

p es un número de 0 a 40,

20 q es un número de 1 a 2,

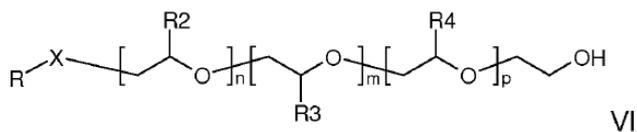
t es un número de 1 a 10,

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

con una base usando un catalizador de metal de transición, que está presente como cobre de Raney

y en cuyo caso la presión en el recipiente de reacción es de menos de 10 bares.

25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar el compuesto de la fórmula VI



en la cual en cada caso, de manera independiente entre sí

R es alquilo de C₁ a C₅₀, alqueniilo de C₁ a C₅₀, alquinilo de C₁ a C₅₀, arilo de C₆ a C₅₀, alquilarilo de C₆ a C₅₀, H o un metal,

5 X es O,

R₂ es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

R₃ es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

R₄ es H o alquilo de C₁ a C₁₀,

M es H o un metal,

10 n es 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 sea al menos 1

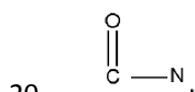
con una base usando un catalizador de metal de transición el cual está presente como cobre de Raney

15 y en cuyo caso la presión en el recipiente de reacción es de menos de 10 bares.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el cual de manera independiente entre sí

R es un alquilo de C₁ a C₅₀, alqueniilo de C₁ a C₅₀, alquinilo de C₁ a C₅₀, arilo de C₆ a C₅₀, alquilarilo de C₆ a C₅₀, H o un metal

X es O,



COO, CH₂-NH-O, N(CH₂)_tO

R₂ es H o un alquilo de C₂ a C₈,

R₃ es H o un alquilo de C₂ a C₈,

R₄ es H o un alquilo de C₂ a C₈,

25 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 y

t es un número de 1 a 10.

30 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, en el cual de manera independiente entre sí X es O, COO,

R es alquilo de C₂ a C₁₀,

R₂ es H o un alquilo de C₃ a C₅,

R₃ es H o un alquilo de C₃ a C₅,

R₄ es H o un alquilo de C₃ a C₆,

5 n es un número de 1 a 18,

m es un número de 1 a 12,

m es un número de 1 a 12, n + m + p es al menos 5.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el cual la base se selecciona del grupo compuesto por NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, hidróxido de amonio, hidróxido de colina e hidrotalcita.

10 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la base se añade a la mezcla de reacción en 2 a 10000 ocasiones.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la base se añade a la mezcla de reacción en un lapso de más de 30 minutos.

15 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de 140 °C a 220 °C.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R representa metal alcalino o alcalinotérreo.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque M representa metal alcalino o alcalinotérreo.