

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 535**

51 Int. Cl.:

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 233/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2015** E 15164708 (8)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016** EP 2937333

54 Título: **Proceso para preparar una hidroxialquilamida sólida**

30 Prioridad:

22.04.2014 EP 14382144

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

07.03.2017

73 Titular/es:

CROMOGENIA UNITS, S.A. (100.0%)
Sector E, Pol. Ind. Zona Franca Calle 40, 14-16
08040 Barcelona, ES

72 Inventor/es:

TORRELLES NOGUÉS, ANTONIO y
MORELL GARCÍA, ALBERT

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 604 535 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

Proceso para preparar una hidroxialquilamida sólida

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para preparar una hidroxialquilamida sólida que es útil como agente de curado de base poliéster ácido para recubrimientos en polvo como alternativa al TGIC (triglicidil isocianurato).

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las composiciones de recubrimientos en polvo evitan el uso de disolventes orgánicos en las pinturas líquidas. Esto es ventajosamente importante, ya que los disolventes orgánicos usados en recubrimientos líquidos tienden a volatilizarse. Con la intención de preparar recubrimientos en polvo se utilizan triglicidil isocianurato (TGIC) y otros productos químicos, como hidroxilamidas con dos o más grupos hidroxilo. Son útiles como reticulante, particularmente la N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxietil)adipamida o la bis-(N,N'-di-etilhidroxi)adipoil amida o bis-dietanoladipamida.

Algunas hidroxialquilamidas (en particular la bis-dietanoladipamida) han sido sintetizadas como reticulante por reacción de ésteres dimetilicos con alcanolaminas, como la dietanolamina. Este tipo de productos se obtienen por recristalización, habitualmente en metanol/acetona, enfriamiento para el crecimiento de los cristales, filtración y secado (véase, por ejemplo, J. Coat. Tech., 50 (643), 49-55 (1978); US-A-4.032.460; US-A-4.076.917; US-A-4.493.909; US-A-4.727.111 la patente japonesa 56-062895).

El escamado directo no es una opción válida porque en un estado fundido después de cierto tiempo (desde unos minutos hasta una hora como máximo) y dependiendo básicamente de la temperatura, las hidroxialquilamidas, como la bis-dietanoladipamida, se degradan a mezclas de bajo punto de fusión, produciendo productos líquidos incluso a temperatura ambiente, lo que hace el producto inadecuado para su uso en recubrimientos en polvo, ya que es térmicamente inestable, tal como se ha demostrado.

El proceso de recristalización se lleva a cabo habitualmente disolviendo la hidroxialquilamida (por ejemplo, bis-dietanoladipamida) cruda en un disolvente, tal como metanol/acetona, enfriando la solución para favorecer el crecimiento de los cristales, separando el producto por filtración de las aguas madre, y secando el producto hasta que no quede disolvente residual.

El documento EP0960878 da a conocer la preparación de beta-hidroxialquilamida a partir del correspondiente éster de alquilo y beta-amino alcohol en presencia de un catalizador básico. Después de completar la reacción, se añade un ácido para neutralizar el catalizador. La hidroxialquilamida obtenida se cristaliza directamente.

Con los proceso de escamado/"prilling", se debe mantener la hidroxialquilamida (Bis-dietanoladipamida) en estado fundido durante unas horas, hasta que se complete la operación. Durante este periodo de tiempo, parte del producto en estado fundido se degrada a productos no deseados, haciendo que la hidroxialquilamida final no sea adecuada para su uso en recubrimientos en polvo.

Además, para la preparación a gran escala, debido a las características termodinámicas, este tipo de productos no son estables en estado fundido. De hecho, tal como se describe en el estado de la técnica, las beta-hidroxialquilamidas, como la bis-dietanoladipamida, se deben disolver en un disolvente orgánico, como metanol, o incluso en mezclas, como metanol/acetona, y proceder con la producción mediante recristalización con enfriamiento, o mediante evaporación del disolvente a baja temperatura. No existen motores disponibles para escamar grandes cantidades de este compuesto en un periodo de tiempo corto, sin perder la calidad para la aplicación de este sólido en recubrimientos en polvo.

La presente invención da a conocer un proceso para preparar una hidroxialquilamida sólida, en particular, bis-dietanoladipamida, que supera los problemas anteriormente descritos asociados con los procesos conocidos en la técnica.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para preparar una hidroxialquilamida sólida, que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar un éster dimetílico de un ácido dicarboxílico C₂-C₁₂ con una alcanolamina en presencia de un catalizador básico a una temperatura en el intervalo entre 80 y 100°C hasta que no se detecte éster en la mezcla de reacción;

(b) añadir sólo agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a);

5 (c) solidificar el producto obtenido en la etapa (b),

en el que dicho éster dimetílico de un ácido dicarboxílico C₂-C₁₂ es al menos uno seleccionado entre dimetiladipato, dimetilglutarato y una mezcla de los mismos.

10 En particular, el éster dimetílico de un ácido dicarboxílico es dimetiladipato, la alcanolamina es dietanolamina y, en consecuencia, la hidroxialquilamida es la bis-dietanoladipamida.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 La presente invención se refiere a un proceso para preparar una hidroxialquilamida sólida, que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar un éster dimetílico de un ácido dicarboxílico C₂-C₁₂ con una alcanolamina en presencia de un catalizador básico a una temperatura en el intervalo entre 80 y 100°C hasta que no se detecte éster en la mezcla de reacción;

20 (b) añadir sólo agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a);

(c) solidificar el producto obtenido en la etapa (b).

en el que dicho éster dimetílico de un ácido dicarboxílico C₂-C₁₂ es al menos uno seleccionado entre dimetiladipato, dimetilglutarato y una mezcla de los mismos.

25 En otra realización, el proceso descrito en el presente documento, comprende además la etapa de:

(d) secar el producto solidificado obtenido en la etapa (c) sólo cuando el producto necesita una etapa de secado.

30 En otra realización preferida del proceso descrito en el presente documento que incluye cualquiera de las realizaciones anteriores, dicha temperatura en la etapa (a) se encuentra en el intervalo entre 80°C y 85°C.

35 En aún otra realización preferida del proceso descrito en el presente documento que incluye cualquiera de las realizaciones anteriores, la cantidad de agua añadida en la etapa (b) se encuentra entre el 1 y el 50 % en peso con respecto a la cantidad de producto (hidroxialquilamida) obtenido después de la etapa (a). Es importante destacar que el agua añadida en la etapa (b) no se combina con ninguna otra sustancia, a excepción, naturalmente, de las posibles impurezas incluidas en el agua.

40 Esta agua añadida hace que la mezcla de reacción sea estable durante 8 a 10 horas, evitando a la vez la formación de productos no deseables que son la causa de un producto final menos puro y blando, lo cual hace que la hidroxialquilamida no sea adecuada para su utilización esperada. Además, la adición de agua en lugar de cualquier otro disolvente, hace que este procedimiento sea ecológicamente más sostenible.

45 El producto final obtenido después de la etapa (b) puede tener alrededor del 1% en peso de agua presente en dicho producto. No obstante, la cantidad aceptable de agua presente en el producto sólido (secado o no secado) depende de la aplicación final del producto final. Si la cantidad de agua presente en el producto final es superior al 1%, se puede secar utilizando un sistema de secado al vacío a baja temperatura dependiendo de la aplicación final del producto.

50 En aún otra realización preferida del proceso descrito en el presente documento que incluye cualquiera de las realizaciones anteriores, dicho catalizador básico se selecciona entre metóxido de potasio, terc-butóxido de potasio y una mezcla de los mismos.

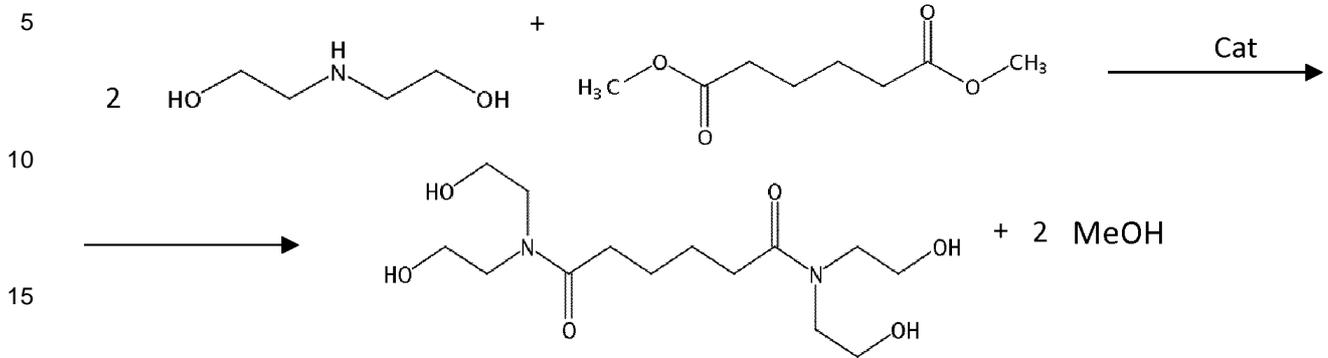
55 En aún otra realización preferida del proceso descrito en el presente documento que incluye cualquiera de las realizaciones anteriores, la cantidad de catalizador se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1,0% en peso en base al peso del éster de la etapa (a).

En aún otra realización preferida del proceso descrito en el presente documento que incluye cualquiera de las realizaciones anteriores, la etapa de solidificación (c) se lleva a cabo mediante escamado, extrusión o un sistema de pulverización a contracorriente.

60 En una realización más preferida del proceso descrito en el presente documento que incluye cualquiera de las realizaciones anteriores, el éster dimetílico de un ácido dicarboxílico C₂-C₁₂ es dimetiladipato, la alcanolamina es dietanolamina y la hidroxialquilamida es bis-dietanoladipamida.

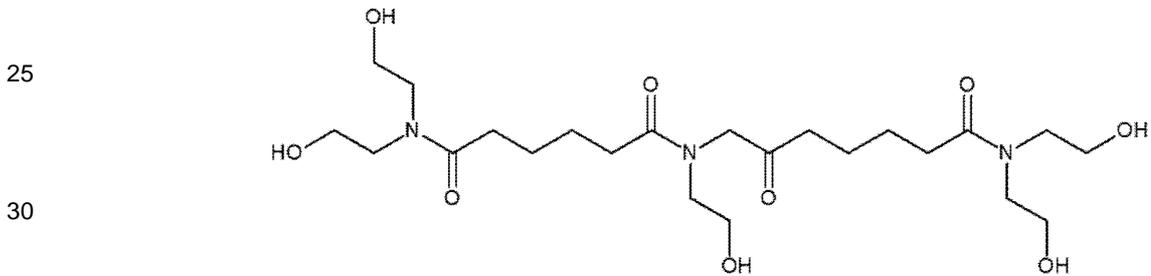
Para esta realización preferente, las reacciones se muestran en el siguiente esquema:

Esquema de reacción:

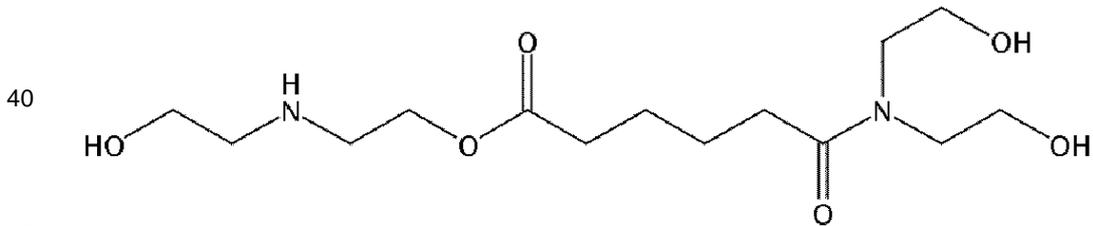


20 Para esta realización preferida, los oligómeros no deseados que se podrían formar son debido a:

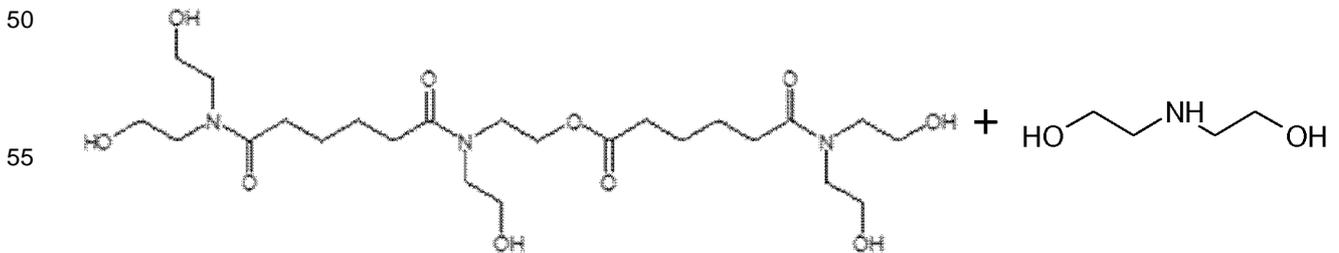
- un producto final que reacciona con el intermedio (dimetiladipato + dietanolamina)



35 - una reacción intramolecular:



- una reacción intramolecular que forma dietanolamina



La formación de estos productos no deseados empieza una vez se completa la adición del dimetiladipato (DMA). Una vez la banda IR del éster está en un mínimo y la banda IR de la amida está en un máximo, si no se añade agua, el contenido de éster y el valor de la amina de mezcla de reacción empiezan a aumentar alcanzando en pocos

minutos valores de, por ejemplo, 7,5%, expresado como dietanolamina. La siguiente tabla muestra la evolución de los valores de amina durante la reacción, causada por la formación de dietanolamina (DEA):

Tabla 1

Minutos después de la adición de DMA	% DEA
0	9,4
10	7,1
15	4,6
20	2,2
30	3,4
40	5,6
60	7,3

Es importante indicar que la temperatura de la mezcla de reacción en crudo se controla hasta que la hidroxialquilamida (preferiblemente la bis-dietanoladipamida) se convierte en una cera blanca. Es recomendable mantener el producto con agitación, pero sin fundir el producto completo. El intervalo de temperaturas en la mezcla de reacción se mantiene entre 80 y 100°C, preferiblemente entre 80 y 85°C, a efectos de mantener el producto en una forma pastosa, sin alcanzar el estado líquido. Al mismo tiempo, se destila el alcohol obtenido como subproducto.

Una vez se completa la adición de reactivos de la etapa (a), se toman muestras de manera continua y la banda de éster se analiza mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo, espectroscopia infrarroja (IR), hasta que no se detecta éster. Cuando no se detecta éster, mediante, por ejemplo, el seguimiento de la absorción en IR a 1700 cm⁻¹, la reacción se ha completado totalmente. Este control de la reacción mediante el seguimiento de la transformación del dimetiladipato proporciona la detección del punto final de la reacción de una manera más fiable que con otros procedimientos de control basados en el alcohol destilado, que a menudo no recupera completamente. En este punto, se añade agua según las condiciones mencionadas anteriormente.

El producto pastoso obtenido después de la etapa (b) se suele mantener normalmente durante aproximadamente 8 a 10 horas, sin problemas de estabilidad; no se observa la formación de subproductos (dietanolamina y el contenido de éster permanece constante); y finalmente la etapa de solidificación (c) se lleva a cabo mediante un procedimiento adecuado que incluye, sin limitarse al mismo, un sistema de escamado, extrusión o pulverización a contracorriente.

El procedimiento de secado adicional opcional se puede realizar mediante un sistema de secado al vacío con agitación y trituración. En este momento, el alcohol residual obtenido como subproducto, preferiblemente metanol, si el éster dimetílico de ácido dicarboxílico es dimetiladipato, la alcanolamina es 2-dietanolamina y la hidroxialquilamida es bis-dietanoladipamida, se elimina habitualmente a presión atmosférica o presión reducida.

El sólido obtenido es una hidroxialquilamida, preferiblemente bis-dietanoladipamida, que tiene la consistencia de un polvo fluido adecuado para el uso directo como reticulante en formulaciones de recubrimientos en polvo.

Las hidroxialquilamidas sólidas, preferiblemente la bis-dietanoladipamida, producidas mediante el proceso descrito en el presente documento se han mejorado en comparación con los productos producidos mediante los procedimientos de la técnica anterior de recristalización, ya que no hay disolventes implicados en las etapas finales, no son necesarias etapas adicionales de eliminación/recuperación de disolvente y debido a que las características mejoradas (por ejemplo, polvo fluido) de las hidroxialquilamidas, preferiblemente la bis-dietanoladipamida, son al menos iguales o superiores a las obtenidas de la recristalización.

Además, la hidroxialquilamida, preferiblemente la bis-dietanoladipamida, obtenida con el proceso descrito en el presente documento, es un producto con una calidad global mucho mayor (es decir, están presentes menos impurezas), ya que dicho proceso no somete las hidroxialquilamidas, preferiblemente la bis-dietanoladipamida, a elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo en estado fundido, durante cuyos tiempos se forman subproductos no deseables. Además, la operación de filtración, habitualmente asociada con rutas de recristalización, no es necesaria en el proceso descrito en el presente documento.

La invención se describirá a continuación mediante ejemplos.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1 (proceso sin la adición de agua)

Se cargó dietanolamina en un reactor de vidrio y se secó a 110°C bajo vacío hasta que el contenido en agua era menor del 0,1%. Una vez se secó la dietanolamina, y bajo constante borboteo de nitrógeno, se calentó hasta 80-

85°C y se realizó una primera adición de metóxido de potasio, el 33% de la cantidad total. Después de la incorporación de un tercio de la cantidad total del catalizador, se inició la adición del dimetiladipato y tardó aproximadamente 2 horas. Después de 40 y 80 minutos desde el inicio de la adición del dimetiladipato se añadió un tercio de la cantidad total del catalizador. Por tanto, el catalizador se añadió en tres adiciones. Durante la adición del dimetiladipato, se destiló el metanol. Una vez se añadió completamente el dimetiladipato, se controló el valor de amina mediante valoración con HClO₄ y la proporción de amida/éster presente en la mezcla de reacción mediante espectroscopia de infrarrojos (IR) hasta que la banda de éster es mínima y la banda de amida es máxima.

La tabla 1 anterior y la tabla 2 siguiente describen el valor de amina creciente y el punto de fusión decreciente del producto final formado, causados por la formación de productos indeseables, lo que hace que el producto final sea oscuro, blando, con un punto de ebullición bajo y no adecuado para su aplicación principal.

Cuando no se añade agua a la mezcla de reacción, tal como se ha descrito anteriormente, la hidroxialquilamida final formada, no es estable, y se degrada a productos indeseables, que hace que sea líquida la hidroxialquilamida formada.

TABLA 2. Punto de ebullición decreciente y aspecto del producto final

P.f (°C)	Aspecto físico
124°C	Sólido Blanco
↓	Líquido blanco pastoso
↓	Líquido blanquecino
↓	Líquido incoloro
25°C	Líquido oscuro

EJEMPLO 2 (Proceso según la presente invención)

Se repitió el ejemplo 1 siguiendo el mismo procedimiento hasta finalizar la adición de dimetiladipato. Después de esto, se controlaron de manera constante el valor de amina mediante valoración y el contenido de éster por espectroscopia infrarroja. Una vez que la cantidad de éster era mínima y la amida era máxima; se añadió rápidamente el 40% de agua (basado en la cantidad total de producto formado) para detener la reacción y se estabilizó durante 8 a 10 horas la hidroxialquilamida sintetizada.

Fue muy importante controlar la reacción de forma continua utilizando espectroscopia infrarroja (IR), porque en pocos minutos, el producto podría degradarse de nuevo produciendo ésteres, aumentando el valor de amina y disminuyendo el punto de fusión. Por lo tanto, se requería un control del IR para seguir cómo la reacción estaba teniendo lugar.

Una vez que se completó la adición de agua, la solución transparente y líquida formada se secó usando un rotavapor a escala de laboratorio, a 65°C y -0,8 bar. El producto obtenido es una hidroxialquilamida sólida blanca con un contenido de agua inferior al 0,8%, un punto de fusión de 124,7°C y un valor de hidroxilo de 691 mg KOH/g.

EJEMPLO 3 (preparación en planta piloto)

En primer lugar, se comprobó que el reactor estaba limpio y seco, y que los materiales de partida (dimetiladipato y dietanolamina) no contenían ninguna humedad mediante el método de Karl Fisher. La humedad tenía que ser menor del 0,1% en peso. La dietanolamina tuvo que secarse al vacío, en presencia de N₂ a 120-130°C para eliminar completamente la humedad hasta que el valor por el método de Karl Fisher fue inferior al 0,1%. También se prepararon el ácido acético y el agua. La preparación de 250 kg de dietanolaminoadipato para una planta piloto fue la siguiente:

Una vez que se secó la dietanolamina (DEA), los 156,5 kg de dietanolamina seca en el reactor se calentaron entre 80 y 85°C. A continuación, se cargaron 1,08 kg de catalizador (metóxido de potasio), y se inició la adición de 129,7 kg de dimetiladipato (DMA_d) y se tardaron aproximadamente 2 horas. Se añadieron 1,08 kg de catalizador después de 40 minutos y después de 80 minutos desde que se inició la adición del dimetiladipato. Todo el proceso tuvo que llevarse a cabo bajo burbujeo de nitrógeno constante. Durante la reacción, el metanol se destiló (aproximadamente 47,7 kg), y tuvo que extraerse para mantener caliente la tubería al condensador, de manera que el metanol no regresaba a la mezcla de reacción. A medida que la reacción tenía lugar el producto se convirtió en una cera de color blanco. Era importante mantener el producto bajo agitación, pero sin que se fundiera todo el producto. Si es necesario, la temperatura se elevó desde 85°C a 100°C, con el fin de mantener el producto pastoso, no en forma líquida. Una vez se completó la adición, se tomaron muestras de forma continua y se analizó la banda de éster mediante espectroscopia infrarroja (IR) hasta que desapareció o se hizo mínima, y la banda de amida se hizo

ES 2 604 535 T3

máxima. En este punto se añade agua, dejando el producto con un contenido de humedad del 3%. Después de la reacción durante un máximo de 7 a 8 horas el producto se mantiene estable, y podía flocularse para la solidificación y conservación.

- 5 Las condiciones experimentales y los datos analíticos obtenidos a partir del muestreo "on-line" se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Operación
0		Se carga la DEA y se añade 1/3 del catalizador y se inicia la adición del DMAAd
49,00	84,20	Se añade 1/3 de catalizador
80,00	84,60	Empieza la destilación muy lentamente
87,00	87,30	Se aumenta la temperatura hasta 88-90°C
103,00	88,90	Se añade 1/3 de catalizador
158,00	88,40	Finaliza la adición del DMAAd
193,00	85,10	Producto blanco pastoso
210,00	88,10	Se añade el agua

10

DEA: 2-dietanolamina
DMAAd: dimetiladipato

15

TABLA 2

20	Aspecto físico del producto final	Sólido blanco
	% residual de DEA (Valoración con HClO ₄)	2%
	Punto de fusión (°C) (DSC)	124°C

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar una hidroxialquilamida sólida, que comprende las etapas de:
- 5 (a) hacer reaccionar un éster dimetílico de un ácido dicarboxílico C₂-C₁₂ con una alcanolamina en presencia de un catalizador básico a una temperatura en el intervalo entre 80 y 100°C hasta que no se detecte éster en la mezcla de reacción;
- (b) añadir sólo agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a);
- (c) solidificar el producto obtenido en la etapa (b);
- 10 en el que dicho éster dimetílico de un ácido dicarboxílico C₂-C₁₂ es al menos uno seleccionado entre dimetiladipato, dimetilglutarato y una mezcla de los mismos.
2. Proceso, según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de:
- (d) secar el producto solidificado obtenido en la etapa (c).
- 15 3. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha temperatura está en el intervalo entre 80°C y 85°C.
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de agua añadida en la etapa (b) se encuentra entre el 1 y el 50 % en peso con respecto a la cantidad de producto obtenido después de la etapa (a).
- 20 5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador básico se selecciona entre metóxido de potasio, terc-butóxido de potasio y una mezcla de los mismos.
6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de catalizador se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1,0% en peso en base al peso del éster de la etapa (a).
- 25 7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de solidificación (c) se lleva a cabo mediante un procedimiento seleccionado entre escamado, extrusión o un sistema de pulverización a contracorriente.
- 30 8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la alcanolamina se selecciona entre dietanolamina, monoetanolamina y diisopropanolamina.
- 35 9. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster dimetílico de un ácido dicarboxílico C₂-C₁₂ es dimetiladipato, la alcanolamina es 2-dietanolamina y la hidroxialquilamida es bis-dietanoladipamida.