

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 722**

51 Int. Cl.:

C07C 67/10 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07C 53/126 (2006.01)
C07C 51/145 (2006.01)
C07C 51/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013 PCT/EP2013/001803**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO2014008977**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13730491 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2872478**

54 Título: **Éster vinílico de ácido de isononano obtenido a partir de 2-etilohexanol, método para su producción, así como su uso**

30 Prioridad:
13.07.2012 DE 102012014396

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2017

73 Titular/es:
**OXEA GMBH (100.0%)
Otto-Roelen-Strasse 3
46147 Oberhausen, DE**

72 Inventor/es:
**JOHNEN, LEIF;
FREY, GUIDO, D.;
EISENACHER, MATTHIAS;
KOCKRICK, KRISTINA y
STRUTZ, HEINZ**

74 Agente/Representante:
COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 613 722 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

Éster vinílico de ácido de isononano obtenido a partir de 2-etilohexanol, método para su producción, así como su uso

(0001) La invención presente hace referencia a la producción de un éster vinílico de una mezcla de ácido de isononano obtenido a partir de 2-etilohexanol mediante deshidratación de 2-etilohexanol, transformación de la mezcla de octenol obtenida a una mezcla de ácido de isononano prolongado en un átomo de carbono y la transformación, a continuación, de la mezcla de ácido de isononano así producida al correspondiente éster vinílico.

(0002) Ésteres vinílicos de ácidos de carbono superiores poseen como comonomero una cierta importancia económica. Con los mismos, las propiedades de los polímeros, como por ejemplo, cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, poliestirol o ésteres de ácido poliacrílico pueden ser modificadas. De este modo se puede elevar, por ejemplo, la resistencia a la hidrólisis de colorantes de dispersión. También para la producción de adhesivos se emplean ésteres vinílicos de ácidos de carbono superiores. Han demostrado ser significativos técnicamente para estos ámbitos de empleo el éster vinílico a base de 2-ácido de etilohexano, ácido de isononano, ácido láurico o ácido versático 911, 10 y 1519 de Shell. A estos ácidos de carbono superiores se puede acceder mediante la oxidación de aldehídos, que se producen mediante la oxoreacción o mediante la denominada síntesis de cocción de olefina, monóxido de carbono y agua. En ésteres vinílicos sobre la base de 2-ácido de etilohexano, ácido láurico o ácido de isononano, en el caso de que el ácido de isonono se componga en su mayor parte de 3,5,5-ácido de trimetilohexano, están presentes compuestos homogéneos, mientras que en ésteres vinílicos de los ácidos versáticos 911 están ligadas las mezclas de ácidos carbónicos altamente ramificados con de 9 hasta 11 átomos de carbono con el éster vinílico y en ésteres vinílicos de los ácidos versáticos 1519 están ligadas las mezclas de ácidos carbónicos altamente ramificados con de 15 hasta 19 átomos de carbono en el éster vinílico. En ésteres vinílicos del ácido versático 10, los ácidos de decano altamente ramificados, de distintas estructuras, como los ácidos neodecanos son transformados.

(0003) El éster vinílico puede producirse mediante transformación del ácido de isononano con acetilos, preferiblemente en presencia de sal de cinc a temperaturas de 200-230°C (G. Hübner, Grasas, Jabones, Colorantes 68, 290 (1996); Enciclopedia de Ullmann de Química técnica, 4ª edición, 1983, Editorial Química, Tomo 23, páginas 606-607; EP 1 057 525 A2) o mediante la denominada reacción de transvinilización con un éster vinílico de otro ácido carbónico, a menudo acetato de vinilo o propionato de vinilo, en presencia de catalizadores de metal de transición (Enciclopedia de Ullmann de la Química técnica, 4ª Edición, 1983, Editorial Química, Tomo 23, páginas 606-607; Adelman, Revista de Química Orgánica, 1949, 14, páginas 1057-1077; DE 199 08 320 A1, EP 0 497 340 A2, WO2011/139360 A1, WO2011/139361 A1).

(0004) Como material en bruto para la fabricación industrial del ácido de isononano sirve el corte C4 de la disociación de vapor de nafta. Su disponibilidad en comparación con los productos de disociación C2 y C3 puede controlarse mediante las condiciones de la disociación de vapor y se rige según las condiciones de mercado. De los productos de disociación C4 se elimina primeramente 1,3-butadieno mediante extracción o mediante hidrogenación selectiva en n-butenos. El refinado C4 obtenido, también denominado refinado I, contiene en su mayor parte los butenos no saturados, isobuteno, 1-buteno y 2-buteno, así como los productos hidrogenados, n-butano e isobutano. Del refinado I en el próximo paso se elimina el isobuteno y la mezcla C4 obtenida sin isobuteno se denomina refinado II.

(0005) Para la separación del isobuteno, en la producción industrial se emplean distintos métodos, en los cuales se aprovecha la reactividad relativamente más alta del isobuteno en el refinado I. Es conocida la higroscopicidad reversible catalizada por protones al butanol terciario o la adición de metanol al metilo-terciario-éter butílico. De estos productos de adición se puede obtener mediante la disociación de retroceso de nuevo isobuteno (Weissermel, Arpe, Química Orgánica Industrial, Sociedad de Editoriales VCH, 3ª Edición, 1988, páginas 74-79).

(0006) Igualmente, el refinado C4 sin butadieno se puede poner en contacto, a alta temperatura y bajo presión, con un intercambiador de iones ácido suspendido. El isobuteno oligomeriza a di-isobuteno, tri-isobuteno y en una menor medida a oligomeros más elevados. Los oligomeros se separan de los compuestos C4 que no han reaccionado. Del oligomerizado, se puede obtener entonces di-isobuteno o tri-isobuteno de forma puramente destilativa. Mediante la dimerización de n-buteno con isobuteno se forma en una medida menor codimero (Weissermel, Arpe, Química Orgánica Industrial, Sociedad de Editoriales VCH, 3ª Edición, 1988, página 77; Procesamiento de hidrocarburo, Abril 1973, página 171-173).

(0007) El di-isobuteno, tanto si es producido mediante oligomerización por isobuteno puro obtenido mediante disociación en retroceso como si ha sido obtenido en el procesamiento de un refinado I sin butadieno, a continuación se transforma en un derivado C9 prolongado en un átomo C. Se hace funcionar técnicamente la hidroformilación o la oxo-reacción, en las cuales di-isobuteno con monóxido de carbono e hidrógeno se transforman en presencia de los catalizadores de rodio y cobalto en el aldehído correspondiente. Habida cuenta que el di-isobuteno contiene en su mayor parte los octenos 2,4,4-trimetilo-1-penteno y 2,4,4-trimetilo-2-penteno, la reacción de hidroformilación da como resultado el aldehído C9 3,5,5-trimetilo-hexanal como componente principal. Otros isómeros C9, que están presentes en una cantidad menor, son 3,4,4-trimetilo-hexanal y 3,4,5-trimetilo-hexanal, así como 2,5,5-trimetilo-hexanal, 4,5,5-trimetilo-hexanal y 6,6-dimetiloheptanal. Mediante la

oxidación de esta mezcla de aldehído se obtiene un ácido de isononano disponible técnicamente, que normalmente presenta un contenido de ácido de trimetiloheptano de aprox. 90% (Enciclopedia de Ullmann de la Química técnica, 4ª Edición, 1975, Editorial de Química, Tomo 9, páginas 143-145; EP 1 854 778 A1).

5 (0008) El di-isobuteno puede transformarse igualmente, según la denominada hidrocarboxilación o la reacción de
 cocción con monóxido de carbono y agua en presencia de ácido sulfúrico, en el ácido de isononano altamente
 ramificado 2,2,4,4-tetrametilo-1-ácido de pentano. A causa de la doble ramificación de alquilo en el átomo de
 carbono contiguo al grupo de carboxilo, este ácido de isononano se denomina a menudo también ácido de
 10 neononano. (Enciclopedia de Ullmann de la Química técnica, 4ª Edición, 1975, Editorial de Química, Tomo 9,
 páginas 143-145).

(0009) También los n-butenos obtenidos en el refinado II después de la separación de isobuteno son
 transformados técnicamente a oligómeros de buteno, de los cuales se separan los octanos isómeros, que a través
 de la hidrocarboxilación se transforman en los correspondientes ácidos de isononano (DE 199 08 320 A1; EP 1
 15 029 839 A1). La oligomerización de los n-butenos se acciona técnicamente en catalizadores ácidos como zeolitas
 o ácidos de fósforo sobre portadores. En este caso, se obtienen octanos, como dimetiloheptano como producto
 principal. Otros métodos que se deben mencionar son el proceso DIMERSOL y el proceso OCTOL. El proceso
 DIMERSOL trabaja con catalizadores complejos de níquel solubles y conduce a una mezcla de octano con una
 20 proporción alta de 3- y 5-metiloheptano junto a dimetiloheptanos y n-octanos. En el proceso OCTOL se usan
 catalizadores de níquel de lecho fijo portadores y la mezcla de octano que se obtiene se caracteriza por un grado
 mínimo de ramificación (DE 199 08 320 A1, WO 03/029180, Procesamiento de hidrocarburo, Febrero 1986,
 páginas 31-33. Según DE 199 08 320 A1 las respectivas mezclas de octano, ramificadas de distinta forma a través
 de la hidrocarboxilación son transformados en los correspondientes ácido de isononano, que a continuación se
 25 transforman en el correspondiente éster vinílico. El éster vinílico de ácido de isononano, que se basa en una
 mezcla de octano del proceso OCTOL, son adecuados como comonomeros ablandadores.

(0010) Ante el hecho de que la disponibilidad de octanos que se basan en el corte C4 de la separación de nafta es
 limitada y de que depende de las condiciones locales del emplazamiento, es deseable explotar otras fuentes de
 octeno sobre la base de grandes productos económicos, los cuales pueden ser transportados de modo sencillo a
 30 distintos emplazamientos. El 2-etiloheptanol está disponible como gran producto industrial económico, el cual puede
 ser vendido ampliamente sin problemas. El 2-etiloheptanol se produce, de modo conocido, mediante
 hidroformilación u oxoreacción de propilenos a n-aldehído butírico con la consiguiente condensación aldólica
 catalizada de forma alcálica a 2-etiloheptanal y a continuación con la hidrogenación completa del 2-etiloheptanol a
 gran escala (Enciclopedia de Ullmann de la Química técnica, 4ª Edición, 1974, Editorial de Química, Tomo 7,
 35 páginas 214-215).

(0011) El documento WO 03/029180 A1 hace referencia brevemente al uso de 2-etiloheptanol para la producción
 de una mezcla de octeno, que se procesa mediante la deshidratación, la hidroformilación y la hidrogenación a una
 mezcla de isononanol. En este caso, el ajuste de la viscosidad del éster de alquilo del ácido ftaláico ocupa un lugar
 40 central, que se obtiene mediante la esterificación de nonanoles isoméricos con ácido ftaláico o ácido ftaláico
 anhídrido. No se hace mención a que los productos de deshidratación se transformen de 2-etiloheptanol a ácido de
 isononano.

(0012) La utilización de 2-etiloheptanol como fuente de octeno posibilita la provisión del éster vinílico del ácido de
 45 isononano a base de propilenos y reduce la dependencia de la disponibilidad de octenos a base de buteno.

(0013) La invención presente consiste, por ello, en un método para la producción de un éster vinílico de una
 mezcla de ácidos de isononano, partiendo de 2-etiloheptanol. El método se caracteriza por que

50 (a) el 2-etiloheptanol se deshidrata en presencia de un catalizador a una mezcla de octano;

(b) la mezcla de octeno obtenida según el paso a) en presencia de un compuesto de metal de transición
 del grupo VIII del sistema periódico de los elementos con monóxido de carbono e hidrógeno se transforma
 en una mezcla de isononales isoméricos, y a continuación, se oxida en una mezcla de ácidos de
 55 isononano, o se transforma con monóxido de carbono en presencia de agua en una mezcla de ácidos de
 isononanos; y

(c) la mezcla de ácidos de isononano que se obtiene según el paso b) se transforma en el
 correspondiente éster vinílico mediante la transformación con acetilos o mediante la transformación con
 60 éster vinílico de otro ácido carbónico.

(0014) La deshidratación del 2-etiloheptanol puede llevarse a cabo tanto en la fase fluida como también en la fase
 gaseosa en un catalizador adecuado para ello. Preferiblemente, la deshidratación se produce en la fase gaseosa a
 temperaturas en el ámbito de 200 hasta 450°C, preferiblemente de 250 hasta 380°C usando reactores
 65 convencionales en presencia de catalizadores ácidos heterogéneos como óxido de aluminio en sus distintas
 modificaciones, níquel precipitado a óxido de aluminio, o ácido de fósforo precipitado a dióxido de silicio o a óxido
 de aluminio. Semejantes catalizadores heterogéneos adecuados para la deshidratación son conocidos por el
 estado de la técnica (GB 313426, US 2468764, US 2919973) y están disponibles comercialmente, por ejemplo,

como AI3996 de la empresa BASF SE. El documento US 2919973 trata la deshidratación de 2-etilohexanol en un catalizador de óxido de aluminio heterogéneo a temperaturas alrededor de 350°C y con una carga de catalizador de 2,4 hasta 2,8 litros de 2-etilo-hexanol por litro de catalizador y hora. El estado de la técnica, sin embargo, no ofrece ninguna información sobre la distribución de isómeros en la mezcla de octenos obtenida.

5

(0015) En el método conforme a la invención para la deshidratación de 2-etilohexanol, el reactor empleado puede contener junto a la carga de material del catalizador, otros cuerpos de llenadores o instalaciones, por ejemplo, anillos Raschig, sillas, anillos de Pall, placas de filtro o platos de columna. Si se usan cuerpos llenadores, se incorporan, preferiblemente por encima de la carga de material del catalizador, para disminuir el volumen muerto. Si se deshidrata en la fase líquida, se puede prescindir de dispositivos de agitación, instalaciones y cuerpos llenadores, de manera que en el recipiente de reacción sólo está presente el catalizador de deshidratación. En el método de trabajo preferible, el 2-etilohexanol se calienta en un evaporador agregado y se conduce en forma gaseosa a través de la carga de material del catalizador, dado el caso, usando un gas portador inerte como nitrógeno, dióxido de carbono, o gases nobles. La carga V/Vh del catalizador heterogéneo puede variar en un ámbito amplio y asciende en general a 0,2 hasta 3,5 litros de 2-etilohexanol por litro de catalizador y hora. La mezcla de reacción retirada de la zona de deshidratación es condensada, a continuación. Mediante el agua disociada se produce una fase acuosa, que se separa de la fase de olefina orgánica mediante una sencilla separación de fases. El octeno obtenido se trata de una mezcla de octeno de estructura isomérica con los octenos ramificados de forma simple, 2-etilo-1-hexeno, así como cis/trans 3-metilo-3-hepteno y cis/trans 3-metilo-2-hepteno como componentes principales. No se forman cantidades significativas de éteres di-C8.

10

15

20

(0016) El octeno obtenido después de retirar el agua disociada, se transforma a continuación sin una limpieza adicional o de un modo adecuado, después de una limpieza destilativa, en el ácido de isononano correspondiente.

25

(0017) En una forma de ejecución, el octeno obtenido se transforma con monóxido de carbono e hidrógeno en la reacción de hidroformilación o en la oxo-reacción. La mezcla empleada de monóxido de carbono e hidrógeno se denomina también gas de síntesis.

30

(0018) Se lleva a cabo la reacción de hidroformilación en un sistema de reacción homogéneo. El concepto de sistema de reacción homogéneo se refiere a una solución homogénea compuesta, fundamentalmente de disolvente, en el caso de que se añada, un catalizador, un compuesto de olefina no saturado y un producto de reacción. Como disolventes especialmente efectivos han demostrado serlo los compuestos de condensación de alta ebullición de los aldehídos a ser producidos, especialmente, los trimeros de los aldehídos a ser producidos, que aparecen como productos secundarios en la hidroformilación, así como sus mezclas con el isonanal a ser producido, de forma que no es totalmente necesaria otra adición de disolvente. En algunos casos, sin embargo, ha demostrado ser adecuada una adición de disolvente. Como disolventes se emplean compuestos orgánicos en los cuales el material original, el producto de reacción y el catalizador son solubles. Ejemplos de semejantes compuestos son los hidrógenos carburados, como el benceno y el toluol o los xilenos isoméricos y los mesitilenos. Otros disolventes convencionales son el aceite parafínico, el ciclohexano, n-hexano, n-heptano o n-octano, éter, como tetrahidrofurano, cetona o texanol® de la empresa Eastman. La proporción del disolvente en el medio de reacción puede variar en un amplio ámbito y está, normalmente, entre el 20 y 90% en peso, preferiblemente del 50 hasta 80% en peso referido a la mezcla de reacción. La hidroformilación del octeno puede llevarse a cabo, sin embargo, también sin la adición de disolvente.

35

40

45

(0019) La reacción de hidroformilación se lleva a cabo en una fase orgánica homogénea en presencia de, al menos, un componente de metal de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos. La transformación puede llevarse a cabo tanto en presencia como en ausencia de compuestos de elementos orgánicos que forman compuestos complejos, que actúan como ligandos complejos.

50

(0020) Cuando se lleva a cabo la reacción de hidroformilación en presencia de ligandos complejos, es adecuado el uso de compuestos de fósforo orgánico como compuestos de elementos orgánicos. Semejantes compuestos complejos y su producción son conocidos (US 3 527 809 A, US 4 148 830 A, US 4 247 486 A, US 4 283 562 A). Pueden ser empleados como compuestos complejos uniformes o también como mezcla de distintos componentes complejos. La concentración de metales de transición en el medio de reacción se extiende en un amplio ámbito de aprox. 1 hasta aprox. 1000 peso-ppm y asciende preferiblemente a 10 hasta 700 peso-ppm y especialmente de 25 hasta 500 peso-ppm, respectivamente referidos a la mezcla de reacción homogénea. Como catalizador puede utilizarse el componente complejo de metal de transición compuesto de forma estequiométrica. Sin embargo, ha demostrado ser adecuado llevar a cabo la hidroformilación en presencia de un sistema de catalizador de un compuesto complejo de metal de transición y de ligandos complejos libres, que no produce un compuesto complejo con el metal de transición. El ligando complejo libre puede ser el mismo que en el compuesto complejo de metal de transición, sin embargo, también se pueden emplear ligandos complejos distintos de éstos. Entre los ligandos complejos preferibles están la triarilfosfina, como tripentilfosfina, trialquilfosfina, como tri(ciclohexilo)fosfina, alquilfenilfosfina, fosfita orgánica o difosfita. La proporción molar del metal de transición respecto al ligando complejo es, en general, de 1:1 hasta 1:1000, sin embargo, puede ser también más elevada. Preferiblemente, se emplea el metal de transición y el ligando complejo en una proporción molar de 1:3 hasta 1:500, y especialmente, de 1:50 hasta 1:300.

55

60

65

(0021) La reacción de hidroformilación en presencia de ligandos complejos se denomina a menudo también como

variante modificada, que normalmente se lleva a cabo a temperaturas de 50 hasta 180° C, preferiblemente de 100 hasta 160°C y presiones totales de 0,2 hasta 30 MPa, preferiblemente de 1 hasta 20 MPa.

5 (0022) La reacción de hidroformilación puede llevarse a cabo igualmente en la ausencia de ligandos complejos según la variante no modificada. Semejantes catalizadores de metal de transición, por ejemplo, no modificados con fosfinas o fosfitas y su adecuación como catalizador para la hidroformilación son conocidos en la literatura y se denominan catalizadores de metal de transición no modificados. En la literatura técnica se supone que el compuesto de metal de transición $\text{HM}(\text{CO})_4$ es la especie de metal de transición en una catálisis de metal de transición, aunque ello no está demostrado claramente, a causa de los muchos quimismos que se producen simultáneamente en la zona de reacción.

10 (0023) Preferiblemente, se usan como metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, hierro o rutenio, y especialmente, cobalto o rodio. El catalizador de metal de transición modificada o no modificada se forma bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación de los compuestos de metal de transición empleados, como sus sales, como cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos, pentanoatos, 2-etilhexanoatos o isononanoatos, sus calcogenuros, como óxidos o sulfuros, sus compuestos carbonílicos, como $\text{M}_2(\text{CO})_8$, $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{M}_2(\text{CO})_9$, $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$, sus compuestos de metal de transición orgánicos, como carboniloacetilacetatos o ciclooctadieniloacetatos o ciclooctadienilocloruros, en presencia de monóxido de carbono/mezclas de hidrógeno. En este caso, el compuesto de metal de transición puede emplearse como sustancia sólida o en una solución adecuada. Como compuesto de metal de transición, que se usa como una fase previa al catalizador, son adecuados especialmente, rodioisononanoato, rodioacetato, rodio-2-etilhexanoato o cobaltoisononanoato, cobaltoacetato o cobalto-2-etilhexanoato, o $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ó $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ó compuestos de ciclopentadienilrodio, rodioacetilacetato ó rodiodicarboniloacetilacetato. Preferiblemente, se emplean óxido de rodio, y especialmente, acetato de rodio, rodio-2-etilhexanoato y rodioisononanoato.

15 (0024) Sin embargo, también es posible preformar primeramente el catalizador de metal de transición en una etapa de pre-carbonilación, y a continuación añadir la propia etapa de hidroformilación. Las condiciones de la preformación se corresponden, en general, con las condiciones de hidroformilación.

20 (0025) Habida cuenta que, en general, el uso de catalizadores de metal de transición no modificados con ligandos complejos requiere un menor contenido de metal de transición, se trabaja, en general, con una cantidad de metal de transición de 1 hasta 100 ppm, preferiblemente de 2 hasta 30 ppm, referido al octeno empleado. Muy preferiblemente se usa rodio o cobalto en una cantidad de 2 hasta 30 ppm, preferiblemente de 5 hasta 10 ppm, respectivamente referido al octeno empleado.

25 (0026) En la transformación del octeno con hidrógeno y monóxido de carbono a isononanal según la variante no modificada se trabaja adecuadamente a presiones más elevadas en el ámbito de 5 hasta 70 MPa, preferiblemente de 5 hasta 60 MPa, y especialmente de 10 hasta 30 MPa. Las temperaturas de reacción adecuadas se encuentran en el ámbito de 50 hasta 180°C, preferiblemente de 50 hasta 150°C, y especialmente, de 100 hasta 150°C.

30 (0027) La composición del gas de síntesis, es decir, las proporciones de monóxido de carbono e hidrógeno en la mezcla gaseosa, puede variarse en amplios límites. En general, se utilizan mezclas en las cuales la proporción molar de monóxido de carbono respecto al hidrogeno es de 5:1 hasta 1:5. Normalmente, esta proporción es de 1:1 o difiere de este valor sólo mínimamente. El compuesto de olefina puede ser añadido como tal o en una solución a la zona de reacción. Disolventes adecuados son las cetonas, como la acetona, metilacetona, acetofenona, nitrilos alifáticos más bajos, como acetonitrilo, propionitrilo o bencenonitrilo, dimetilformamida, compuestos de monohidroxi lineales o ramificados saturados alifáticos, como el metanol, etanol, propanol e isopropanol, hidrógenos carburados aromáticos, como benceno o toluol e hidrógenos carburados saturados cicloalifáticos, como el ciclopentano o el ciclohexano.

35 (0028) La fase de hidroformilación puede llevarse a cabo tanto de forma discontinua como también de forma continua. La obtención de los aldehídos deseados del producto de hidroformilación en bruto se produce según el método convencional, por ejemplo, mediante destilación. El isononanal y otros componentes volátiles se retiran como productos de cabeza, y si es necesario, se someten a una depuración fina adicional.

40 (0029) Las cantidades de metal de transición empleadas se originan en el residuo de destilación, y dado el caso, se devuelven después de la adición del componente de metal de transición nuevo y después de retirar una parte de los productos de condensación de aldehído formados en el transcurso de la reacción en la zona de reacción.

45 (0030) La mezcla obtenida de isononales isoméricos se depura, y se transforma adecuadamente, mediante destilación y a continuación mediante oxidación, en el correspondiente ácido de isononano, preferiblemente mediante la oxidación en la fase líquida, aunque otras configuraciones del método, como la oxidación en la fase gaseosa no quedan excluidas. Como medio de oxidación son adecuados compuestos convencionales, adecuados para la oxidación de aldehídos alifáticos, como oxígeno, mezclas gaseosas que contienen oxígeno, ozono, mezclas gaseosas que contienen ozono, peróxidos, perácidos, sales de metal de perácidos o metales de transición en altas etapas de oxidación, por ejemplo, permanganato potásico o bióxido de manganeso. A causa de la buena

disponibilidad se usa como medio de oxidación adecuadamente oxígeno molecular o la mezcla gaseosa, que contiene oxígeno molecular. Otros componentes de este tipo de mezclas gaseosas son los gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, gases nobles y dióxido de carbono. La proporción de los componentes inertes de la mezcla gaseosa que contienen oxígeno asciende a 90% de volumen, especialmente 30 hasta 80% de volumen. Los medios de oxidación preferibles son el nitrógeno y el aire.

(0031) La oxidación puede llevarse a cabo con la adición de catalizador o en la ausencia de catalizadores. Como catalizadores son adecuados los metales de transición o los compuestos de metales de transición que pueden ser añadidos en cantidades pequeñas, como por ejemplo, de 0,1 hasta 5 ppm, medidos como metal de transición y referidos al aldehído empleado, como titanio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio o cobre. Semejante método se describe, por ejemplo, en DE 100 10 771 C1 ó DE 26 04 545 A1.

(0032) Igualmente, la transformación puede llevarse a cabo en presencia de sales de metal alcalinas o alcalinotérreas de ácidos débiles. Especialmente, en la oxidación de aldehídos α -ramificados, en los cuales el átomo de carbono contiguo al átomo de carbono carbonílico porta la ramificación, el estado de la técnica recomienda la presencia de pequeñas cantidades de carboxilatos de metal alcalinos para la mejora de la selectividad (DE 950 007, DE 100 10 771 C1). También se puede usar una combinación de carboxilatos de metal alcalinos o alcalinotérreos con compuestos de metal de transición, como se trata en EP 1 854 778 A1.

(0033) En la oxidación del isononanal que se produce según el método conforme a la invención partiendo de 2-etilohexanol mediante la deshidratación y la hidroformilación del correspondiente octeno, es recomendable la presencia de carboxilatos de metal alcalinos o alcalinotérreos, en general, en una cantidad de 1 hasta 30 mmol, preferiblemente, de 1 hasta 15 mmol, y especialmente, de 1 hasta 8 mmol, por cada mol de aldehído, calculado como metal alcalino o alcalinotérreo.

(0034) No es necesario emplear el carboxilato de metal alcalino o alcalinotérreo como compuesto homogéneo. Es igualmente posible usar mezclas de estos compuestos, y sin embargo, se usan adecuadamente isononanoatos. Preferiblemente, se emplean, sin embargo, compuestos homogéneos, por ejemplo, isononanoato de litio, de potasio, de sodio, de calcio o de bario.

(0035) En general, se produce una solución que contiene isononanoato de metal alcalino o alcalinotérreo mediante neutralización de una solución acuosa que contiene un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo con un exceso de ácido de isononano y se añade esta solución al isononanal a ser oxidado. Como compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo se adecuan especialmente los hidróxidos, carbonatos o carbonatos de hidrógeno.

(0036) Sin embargo, también es posible crear los isononanoatos de metal alcalino o alcalinotérreo en la mezcla de reacción, añadiendo compuestos de metal alcalinos o alcalinotérreos, que bajo las condiciones de reacción se transforman en los isononanoatos. Por ejemplo, se pueden emplear hidróxidos de metal alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos de metal alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos de hidrógeno de metal alcalino o alcalinotérreo u óxidos de metal alcalino o alcalinotérreo en la fase de oxidación. Su adición puede llevarse a cabo en forma sólida o como solución acuosa.

(0037) La transformación con el medio de oxidación, preferiblemente con oxígeno o gases que contienen oxígeno se lleva a cabo en un ámbito de temperatura de 20 hasta 100°C. Preferiblemente, se trabaja entre 20 y 80°C, especialmente, entre 40 y 80°C. El ajuste de la temperatura, temperatura constante o variable, puede adaptarse a los requisitos individuales del material original y a las circunstancias de reacción.

(0038) La transformación del reactivo se lleva a cabo preferiblemente a una presión atmosférica. El empleo de una presión elevada, sin embargo, no está excluido. Normalmente se trabaja en un ámbito de presión atmosférica hasta 1,5 MPa, preferiblemente a una presión atmosférica hasta 0,8 MPa.

(0039) El tiempo de reacción necesario para la transformación del isononanal en el correspondiente ácido de isononano depende, entre otros, de la temperatura de reacción y de la proporción de cantidad de los reactivos entre sí. Normalmente, es de 30 minutos hasta 20 horas, especialmente de 2 hasta 8 horas. El isononanal puede ser empleado como tal o disuelto en un disolvente inerte bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de disolventes adecuados son las cetonas, como acetona, éster, por ejemplo, etiloacetato, hidrógeno carburado, por ejemplo, toluol e hidrógeno nitrocarburado, como nitrobenzeno. La concentración del aldehído se limita mediante su solubilidad en el disolvente.

(0040) El paso de oxidación puede llevarse a cabo por fases o de forma continua. Un retroceso de los reactivos no transformados es posible en ambos casos.

(0041) En el ácido de isononano obtenido partiendo de 2-etilohexanol con las consiguientes hidroformilación y oxidación se trata de una mezcla de ácidos monocarboxílicos C9 alifáticos isoméricos de posición con ácidos de isononano en posición α sin ramificar y ramificados de forma sencilla como componentes principales.

(0042) Según el análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa según DIN 51405 (FI%) están presentes como

componentes principales 4-ácido metilooctano, 6-ácido metilooctano, 2,5-ácido dimetilooheptano, 2,3-ácido dimetilooheptano, 3-ácido etilooheptano, 2-ácido etilooheptano y 2-etilo-4-ácido metilohexano, así como pequeñas cantidades de 2-propilo-3-metilo-ácido pentano y 2-ácido metilooctano. Pequeñas cantidades de ácido n-nonano están igualmente presentes.

5 (0043) El ácido de isononano producido según el método conforme a la invención sobre la reacción de hidroformilación y la reacción de oxidación se caracteriza por que los componentes principales 4-ácido metilooctano, 6-ácido metilooctano, 2,5-ácido dimetilooheptano, 2,3-ácido dimetilooheptano, 3-ácido etilooheptano, 2-ácido etilooheptano y 2-etilo-4-ácido metilohexano en total suponen, al menos, 80% mol, referido al contenido total de ácidos monocarboxílicos C9 alifáticos isoméricos de posición.

10 (0044) De la mezcla de ácido en bruto que surge tras la oxidación, se obtiene mediante destilación, bajo condiciones normales, el ácido de isononano puro. El residuo de destilación que contiene el isononanoato de metal alcalino o alcalinotérreo, y dado el caso, metales de transición, se separa y puede añadirse de nuevo al aldehído empleado, dado el caso, después de añadir los nuevos isononanoatos de metal alcalino o alcalinotérreo o compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo, que bajo las condiciones de reacción, se transforman en los isononanoatos, así como dado el caso, después de añadir los nuevos compuestos de metal de transición.

15 (0045) Según una forma de ejecución que ha demostrado ser adecuada del método conforme a la invención se introduce isononanal en un reactor adecuado, por ejemplo, en un reactor tubular provisto de un lecho fluidificado, que dado el caso, también contiene cuerpos llenadores y dirige el oxígeno o la mezcla gaseosa que contiene el oxígeno desde abajo a través del aldehído.

20 (0046) Según otra forma de ejecución se usa como reactor una torre lavadora que contiene el cuerpo llenador. A través del llenado se hace gotear hacia abajo el aldehído y se conduce en la torre al mismo tiempo en flujo paralelo o inverso el oxígeno o una mezcla gaseosa que contiene oxígeno.

25 (0047) Igualmente, el octeno obtenido mediante la deshidratación de 2-etilohexanol puede transformarse mediante la hidrocarboxilación con monóxido de carbono y agua según la denominada reacción de cocción en una mezcla de ácido de isononano altamente ramificado (Weissermel, Arpe, Química Orgánica Industrial, Sociedad de Editorial VCH, 3ª Edición, 1988, páginas 150-152; J. Falbe, Monóxido de Carbono en Síntesis Orgánica, Editorial Springer Berlín, Heidelberg, Nueva York, 1970, páginas 127-135). La transformación se lleva a cabo en presencia de catalizadores de protones fuertemente ácidos, como ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico o ácido fosfórico, a menudo también en mezcla con ácido de Lewis como fluoruro de boro o antimonio-pentafluoruro. Un sistema de catalizador adecuado para la hidrocarboxilación de olefinas es una mezcla de fluoruro de boro y ácido de fósforo en la proporción molar de 1,5 a 1 y conocido en WO 93/22270 A1. Según EP 1 281 700 A1 esta proporción molar puede extenderse en un ámbito de 0,5 a 1 hasta 5,0 a 1. La transformación del octeno se lleva a cabo, en general, a temperaturas entre 60 y 140°C y a una presión de monóxido de carbono de 5 hasta 12 MPa en presencia de agua en una cantidad de 8 hasta 30% en peso, referido a la cantidad de catalizador empleado.

30 (0048) Después de que se ha producido la reacción, la fase orgánica se separa de la fase acuosa y se depura mediante una limpieza de agua. Según el concepto mecánico, bajo las condiciones de reacción fuertemente ácidas con la adición de protones se forma primeramente un ion de carbenio terciario en la estructura de olefina, al cual se añade el monóxido de carbono formando un acilociación, que a continuación se satura con agua. Mediante esta secuencia de reacción se forma en la hidrocarboxilación del octeno un ácido de isononano con isómeros de estructura terciarios, que portan dos restos de alquilo α,α en el átomo de carbono contiguo al grupo de carboxilo y que poseen una denominada neo-estructura.

35 (0049) A continuación, el ácido de isononano producido según la invención, partiendo de 2-etilohexanol, se transforma en el correspondiente éster de vinilo. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la transformación del ácido de isononano con acetilos, preferiblemente, en presencia de sales de cinc, a temperaturas de 200-230°C (G. Hübner, Grasas, Jabones, Colorantes 68, 290 (1996), Enciclopedia de Ullmann de Química técnica, 4ª edición, 1983, Editorial Química, Tomo 23, páginas 606-607; EP 1 057 525 A2). Además, es posible someter al ácido de isononano así obtenido a una denominada reacción de transvinilización con un éster vinílico de otro ácido de carbono:



40 y R es igual a C8 Y R¹ significa a menudo metilo o etilo, de manera que como reactante de transvinilización se usa, por ejemplo, acetato vinílico o propionato vinílico (Enciclopedia de Ullmann de la Química técnica, 4ª Edición, 1983, Editorial de Química, Tomo 23, páginas 606-607). Para conseguir que el equilibrio químico se acerque en dirección del éster vinílico deseado, se utiliza a menudo un exceso del reactante de transvinilización R¹-C(O)O-CH=CH₂ y se elimina al mismo tiempo el ácido carbónico formado de la mezcla de reacción. El proceso del método continuo o semi-continuo puede conformarse, por ejemplo, como destilación reactiva (EP 0 497 340 A2) o como columna de burbujeo con columna acoplada a la que se incorporan adicionalmente una columna de rectificación y una columna de extracción (WO 2011/139360 A1 y WO 2011/139361 A1).

45 (0050) Sin embargo, también es posible llevar a cabo la reacción de transvinilización sin retirar un reactivo de

forma continua y desintegrar la mezcla de reacción obtenida en una parte separada del proceso en los componentes individuales, un modo de proceder que se trata en la solicitud de patente alemana aún no publicada con el número de expediente DE 10 2012 002282.4. En este modo de procedimiento, la reacción de transvinilización puede llevarse a cabo tanto a presión normal como también a una presión elevada, en general, hasta 15 MPa, preferiblemente de 0,5 hasta 8 MPa, y especialmente, de 0,8 hasta 2 MPa. Han demostrado ser muy adecuados los ajustes de reacción a una temperatura de 90 hasta 140°C y a una presión de 0,8 hasta 2 MPa. Pero también a una presión normal, y especialmente, a una temperatura de reacción de 60 hasta 150°C se consiguen igualmente rendimientos de espacio-tiempo muy altos del éster vinílico deseado del ácido de isononano.

(0051) Como recipiente de reacción es adecuado un reactor tubular, como un tubo de conducción dispuesto de cualquier modo, por ejemplo, un tubo de conducción colocado verticalmente o dispuesto horizontalmente o un tubo de conducción serpenteante varias veces. El reactor tubular puede funcionar como tubo vacío, sin embargo, también puede contener cuerpos llenadores o piezas adicionales, por ejemplo, anillos Raschig, sillas, anillos de Pall, hélices, paletas en contracorriente, o mezclador estático o paquetes mezcladores. Los elementos mezcladores estáticos están a disposición comercialmente y se ofrecen, por ejemplo, como mezcladores de Sulzer o Kenick con líneas de productos especiales para mezclar distintos fluidos viscosos.

(0052) Igualmente, la reacción de transvinilización puede llevarse a cabo de forma continua en un recipiente agitador o en una cascada de recipiente agitador sin presión o bajo presión. El ácido de isononano y el reactante de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ o son separados o se suministra de forma continua como mezcla y la mezcla de reacción que se encuentra en el estado estacionario se evacua de forma continua. Igualmente, el proceso de reacción continuo es posible en ejecuciones de reactor convencionales en la técnica, como en una columna de burbujas con circulación en bucles utilizando la convección del calor o en un reactor de varias cámaras. El recipiente de reacción puede estar conformado, igualmente, como reactor cilíndrico con una tobera dispuesta axialmente para la entrada de la mezcla líquida, que contiene el catalizador del ácido de isononano y del reactante de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ que adicionalmente contiene también un tubo conductor dispuesto axialmente para la producción de una conducción forzada interna.

(0053) Ha demostrado ser ventajosa una carga del recipiente de reacción V/Vh con una mezcla producida previamente del reactivo de transvinilización y del ácido de isononano de 0,4 hasta 7,0 h⁻¹, preferiblemente de 0,7 hasta 6,2 h⁻¹, referido al volumen del reactor y al tiempo. Si se conducen ambos eductos separados pero al mismo tiempo en el recipiente de reacción, la carga V/Vh del recipiente de reacción con el reactivo de transvinilización asciende a 0,02 hasta 6,0 h⁻¹ y con el ácido de isononano asciende a 0,1 hasta 6,7 h⁻¹, respectivamente referidos al volumen del reactor y al tiempo.

(0054) Igualmente es posible llevar a cabo la reacción de transvinilización en un recipiente de reacción cerrado por fases. De este modo, ha demostrado ser adecuado un procedimiento del método a temperaturas de 60 hasta 150°C y a presiones de presión propia hasta 5 MPa. La presión deseada puede ser ajustada, por ejemplo, mediante el ajuste por presión de un gas inerte como nitrógeno o gases nobles.

(0055) Como reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ se usa preferiblemente acetato vinílico con R¹ igual a metilo o propionato vinílico con R¹ igual a etilo. Pero también pueden emplearse ésteres vinílicos de ácidos carbónicos mayores como laurato vinílico con R¹ igual a undecilo, cuando su uso resulta adecuado en el procesamiento de la mezcla de reacción. Normalmente, la mezcla de reacción obtenida se depura mediante destilación.

(0056) En referencia al empleo de ácido de isononano, el reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ puede emplearse en una proporción molar de 0,1 a 1 hasta 10 a 1, preferiblemente de 0,2 a 1 hasta 5 a 1. Su cantidad se rige igualmente según las propiedades físicas de los materiales empleados y los reactivos que se forman, y después, según de qué modo se puede procesar la mezcla de reacción lo más ventajosamente posible.

(0057) El acetato vinílico ha demostrado ser ventajoso como reactivo de transvinilización, a causa de la disponibilidad económica, de su punto de ebullición y del punto de ebullición del ácido acético que se forma en la reacción de transvinilización. La mezcla de reacción se procesa normalmente por destilación y el acetato vinílico en exceso, el ácido acético que se forma y del éster vinílico deseado del ácido de isononano se retiran como componentes volátiles y se siguen separando. Como residuos permanecen el ácido de isononano junto con el catalizador de transvinilización. El residuo que contiene el catalizador se dirige de vuelta, tras un esclusado hacia fuera opcional de una corriente parcial que contiene sustancia de alta ebullición, de nuevo a la reacción de transvinilización, dado el caso, tras añadir catalizador nuevo o ligandos nuevos.

(0058) Es igualmente posible usar acetato vinílico en una cantidad inferior molar de hasta 0,1 a 1, preferiblemente hasta 0,2 a 1, respecto al empleo de ácido de isononano molar. Mediante ello, puede reducirse el trabajo para la separación del acetato vinílico.

(0059) El ácido acético que se libera en la reacción de transvinilización con el acetato vinílico puede ser usado, tras la depuración, para siguientes reacciones de derivatización, por ejemplo, para la producción de acetato vinílico mediante la transformación con etilos e hidrógeno en catalizadores portadores fijos que contienen paladio (Weissermel, Arpe, Química Orgánica Industrial, Sociedad de Editorial VCH, 3ª Edición, 1988, páginas 244-247).

(0060) La esterificación del ácido acético obtenido con alcoholes alifáticos bajos como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol o iso-butanol da lugar a los correspondientes ésteres de acetato como n-propiloacetato, iso-propiloacetato, n-butiloacetato o iso-butiloacetato. La esterificación del ácido acético con alcoholes alifáticos bajos es conocida (Enciclopedia de Ullmann de Química técnica, 4ª Edición, 1983, Editorial de Química GmbH, Tomo 11, páginas 68-70; Tomo 19, páginas 457-458). Otros derivados, por ejemplo, que se puede producir según el método conocido del ácido acético que se libera, son acetilhalogenuros, amidas, anhídridos de ácidos carbónicos, ácidos cloracéticos o etanol.

(0061) Como catalizadores de transvinilización son adecuados los compuestos de los metales de transición del grupo del platino, rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio y platino, especialmente paladio y rutenio, que pueden ser empleados modificados con ligandos de nitrógeno orgánico o ligandos de fósforo orgánico de uno o varios dientes o en forma no modificada. La concentración total del metal de transición o de los metales de transición, cuando se usa una mezcla de los mismos, asciende en general a 0,005 hasta 1% molar, preferiblemente de 0,01 hasta 0,5, y especialmente de 0,02 hasta 0,25% molar, respectivamente referidos al compuesto original empleado en cantidad inferior. Los compuestos de rutenio se emplean, por ejemplo, sin modificar y los compuestos de paladio se emplean a menudo modificados con 2,2'-bipiridil o 1,10-fenantrolina o sin modificar junto con un compuesto de metal alcalino, como acetato de litio, y un metal de transición redoxactivo, por ejemplo, cobre bivalente en forma de halogenuros.

(0062) El isononanoato vinílico obtenido puede ser usado en copolímeros. Es adecuado como comonomero en acetato polivinílico, cloruro polivinílico, poliestirol o éster de ácido poliacrílico, que influyen ventajosamente en la resistencia a la hidrólisis y la absorción de humedad de los colorantes.

(0063) En los siguientes ejemplos se describe la producción de ácido de isononano partiendo de 2-etilohexanol, así como su transformación al éster vinílico.

Ejemplos

I. Deshidratación de 2-etilohexanol

(0064) Para la deshidratación se usó un tubo de cuarzo con una longitud de 1,3 metros y un diámetro de 0,03 metros, en el cual se prolongaba la zona calentada por 1,1 metros. El tubo de cuarzo fue dotado de 250 ml del catalizador ácido Al 3996 de la empresa BASF SE en forma tabletas de 3x3 milímetros de tamaño. El volumen muerto se rellenó de anillos de cristal. El 2-etilohexanol se evaporó en un evaporador conectado y fue programado con ayuda de una corriente de nitrógeno como gas portador a una presión normal sobre la carga del catalizador a una temperatura de 350°C y con una carga de 0,5 litros por litro de volumen del catalizador y hora. La mezcla de reacción obtenida se condensó en un recipiente de recogida y la fase acuosa se separó. La fase orgánica que surgió presentó la siguiente composición determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa. (Fl.-%, según DIN 51405):

Cabeza/ hidrógeno carburado C4-C7	0,3
Otras olefinas C8	9,6
2-etilo-1-hexeno	7,6
cis-3-metilo-3-hepteno	14,6
trans-3-metilo-3-hepteno	28,8
cis-3-metilo-2-hepteno	16,2
trans-3-metilo-2-hepteno	23,9
n-octeno	0,8
Cola	0,1

II. Hidroformilación del octeno obtenido según el paso I.

(0065) El octeno en bruto obtenido según el paso I hidroformilado en presencia de 5 ppm de rodio, añadido en forma de una solución de rodio-2-etilohexanoato en 2-etilohexanol y referido al empleo de octeno, a una temperatura de 140°C y a una presión de gas de síntesis de 19 MPa por un periodo de tiempo de tres horas. La composición molar del gas de síntesis era de 1 mol de hidrógeno a 1 mol de monóxido de carbono. El producto de hidroformilación en bruto obtenido presentó la siguiente composición determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa (Fl.-%, según DIN 51405):

Cabeza	0,1
Hidrógeno carburado C8	8,5
Fase intermedia	0,2
Isononanal	88,1
n-nonanal	1,4
Cola	1,7

(0066) Los resultados de otros ensayos de hidroformilación con un octeno obtenido a través de la deshidratación

de 2-etilohexanol están indicados en la siguiente tabla 1. Antes del empleo, el octeno en bruto se destiló en un puente de Claisen para la separación de la cola a una temperatura de cabeza de 119-122°C y a una presión normal. El octeno empleado, así como los productos de reacción obtenidos fueron analizados por vía cromatográfica en fase gaseosa (referencias en Fl.-%, según DIN 51405).

5

Tabla 1: Hidroformilación de octenos, obtenidos mediante la deshidratación de 2-etilohexanol

Ejemplo	Ila	Ilb
Empleo educto	destilado	destilado
Análisis cromatógrafo de gas Educto (%)		
Cabeza/Hidrógeno carburado C4-C7	0,3	0,4
Otras olefinas C8	5,9	7,7
2-etilo-1-hexeno	9,3	9,2
cis-3-metilo-3-hepteno	15,2	15,0
trans-3-metilo-3-hepteno	27,4	27,1
cis-3-metilo-2-hepteno	16,1	15,6
trans-3-metilo-2-hepteno	25,2	24,7
n-octeno	0,5	0,2
Cola	0,1	0,1
Condiciones del ensayo		
Concentración Rh [ppm], referido al empleo de octeno	20	10
Presión [MPa]	19	27
Temperatura [°C]	140	140
Tiempo de reacción [h]	2	2
Análisis cromatógrafo de gas Producto (%)		
Cabeza	0,1	0,1
Hidrógeno carburado C8	2,5	1,1
Fase intermedia	0,3	0,1
iso-nonanales	90,8	94,7
n-nonanal	2,0	1,4
Cola	4,3	2,6

(0067) Los ensayos de hidroformilación llevados a cabo usando fosfina de trifenilo como ligandos complejos con el octeno obtenido a través de la deshidratación de 2-etilohexanol están expuestos en la siguiente tabla 2. Se empleó un producto no destilado. Los octenos empleados, así como los productos de reacción obtenidos fueron analizados por vía cromatográfica en fase gaseosa (referencias en Fl.-%, según DIN 51405).

10

Tabla 2: Hidroformilación de octenos, obtenidos mediante la deshidratación de 2-etilohexanol, adición de fosfina de trifenilo

15

Ejemplo	Ilc	Ild	Ile	Ilf
Empleo Educto	No destilado, en bruto			
Análisis cromatógrafo de gas Educto (%)				
Hidrógeno carburado C4-C7	0,3	0,3	0,3	0,4
Otras olefinas C8	19,1	19,1	19,1	11,6
2-etilo-1-hexeno	7,9	7,9	7,9	8,6
3-metilo-3-hepteno	36,5	36,5	36,5	40,0
3-metilo-2-hepteno	36,2	36,2	36,2	39,3
Cola	<0,01	<0,01	<0,01	0,1
Condiciones del ensayo				
Concentración Rh [ppm], referido al empleo de octeno	10	10	10	10
Equivalente TPP	3	50	100	3
Presión [MPa]	18	27	18	14
Temperatura [°C]	140	140	140	160
Tiempo de reacción [h]	1	2	1	2
Análisis cromatógrafo de gas Producto (%)				
Cabeza	0,1	0,1	0,1	0,1
Hidrógeno carburado C8	52,2	70,9	81,7	14,1
Fase intermedia	0,8	0,1	0,1	1,9
Iso-nonanales	45,7	28,3	17,6	76,1
n-nonanal	0,5	0,1	0,1	0,5
Cola	0,7	0,4	0,4	7,3

III. Oxidación del isononano obtenido según el paso II. a ácido de isononano

(0068) Del isononanal obtenido según el ejemplo IIa, primeramente se separaron los productos de bajo punto de ebullición y la olefina no transformada como producto de cabeza en una columna del plato 24 a 200 hPa, a una temperatura de fondo de 120°C y una proporción de retroceso de 2:1. Después de la separación de los productos de bajo punto de ebullición se aumentó la temperatura de fondo a 140°C-150°C y se retiró el isononanal de cabeza (punto de ebullición °C a 100 hPa: 110-114°C), mientras que el producto de alta ebullición permaneció en el fondo de la destilación.

(0069) El isononanal obtenido presentó la siguiente composición determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa, así como los siguientes índices, y se utilizó para la siguiente oxidación de fase líquida.

Tabla 3: Análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa (FI.%, según DIN 51405) del isononanal partiendo de 2-etilohexanol

Cabeza/ hidrógeno carburado C8	0,2
Fase intermedia	0,4
2-etilo-4-metilohexanal	10,8
2-propilo-3-metilopentanal	3,6
2,5-dimetilohexanal	21,9
2,3-dimetilohexanal (isómero)	4,8
2,3-dimetilohexanal (isómero) + 2-etilohexanal	8,4
2-metiloctanal	1,7
3-etilohexanal	10,4
4-metiloctanal	20,6
4,5-dimetilohexanal	0,6
6-metiloctanal	11,0
Otros i-nonanales	1,8
n-nonanal	0,9
Cola	2,9

15

Tabla 4: índices del isononanal partiendo de 2-etilohexanol

Índice / unidad	DIN/ASTM	Valor
V ₂₀ (mm ² /s)	D 445	1,536
V ₄₀ (mm ² /s)		1,179
Punto de solidificación (°C)	-100	-100
d ^{20/4} (g/cm ³) d ^{50/4} (g/cm ³)	DIN 51757, Método D/ASTM D 4052	0,827 0,811
n ^{20D}	DIN 51423-2/ ASTM D 1747	1,424
Índice CO (mg KOH/g)	DIN 53173	339/349
Punto de inflamación (°C)	ISO 2719	60
Color según Hazen platino/cobalto	DIN ISO 6271/ ASTM D 1209	15

20

(0070) La oxidación en fase líquida del isononanal al ácido de isononano se llevó a cabo sin adición de disolvente en un reactor de columna de burbujeo a 50°C con oxígeno puro a una presión normal por un periodo de 6 horas. Al aldehído empleado se le añadió una solución acuosa de 50% en peso de hidróxido potásico en una cantidad que suponía por mol de isononanal 50 mmol de potasio.

25

(0071) El ácido en bruto obtenido fue destilado a continuación en una columna del plato 4,5 a una temperatura de fondo de 148 hasta 159°C y a una temperatura de cabeza de 136-139°C a 20 hPa. Los productos de bajo punto de ebullición y el aldehído no transformado se separaron como fracción de cabeza y los productos de alto punto de ebullición permanecieron en el residuo de destilación. El rendimiento de destilación de ácido de isononano ascendía a 84,7% con una pureza determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa del 98,8%.

30

(0072) El ácido de isononano obtenido presentó la siguiente composición (FI.-%) determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa según DIN 51405:

Tabla 5: Análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa del ácido de isononano partiendo de 2-etilohexanol (FI.-%, según DIN 51405)

Cabeza	0,4
2-etilo-4-ácido de metilohexano	9,3
2-propilo-3-ácido de metilopentano	3,0
2,5-ácido de dimetilohexano + 2,3-ácido de dimetilohexano (isómero)	25,7
2,3-ácido de dimetilohexano (isómero)	8,4
3-ácido de etilohexano + 2-ácido de etilohexano	12,9
2-ácido de metiloctano	0,8
4-ácido de metiloctano	20,9
6-ácido de metiloctano	12,3

n-ácido de nonano	0,3
Otros ácidos de i-nonano	5,2
Cola	0,8

(0073) Los índices determinados para el ácido de isononano están indicados en la Tabla 6.

Tabla 6: Índices del ácido de isononano partiendo de 2-etilohexanol

Cifra / unidad	DIN/ASTM	Valor
V ₂₀ (mm ² /s)	D 445	10,68
V ₄₀ (mm ² /s)		5,88
d ^{20/4} (g/cm ³)	DIN 51757, Método D/	0,906
d ^{50/4} (g/cm ³)	ASTM D 4052	0,883
n ^{20/D}	DIN 51 423-2/ ASTM D 1747	1,432
Punto de solidificación (°C)		-81
Punto de ebullición (°C) a 1013 hPa	DIN 53171 / ASTM D 1078	241-242
Índice de ácido mg KOH/g	DIN EN ISO 2114/ ASTM D 1613	351
Punto de inflamación (°C)	ISO 2719	129
Color según Hazen platino/cobalto	DIN ISO 6271/ ASTM D 1209	7

5

IV. Vinilización del ácido de isononano obtenido según el paso III

(0074) Para llevar a cabo el siguiente ejemplo IV./1 (método continuo) se utilizó la estructura de ensayo según la Figura 1.

10

(0075) El reactivo de transvinilización acetato vinílico fue dirigido a través del conducto (1) y el ácido de isononano a ser vinilizado a través del conducto (2) en un recipiente de mezcla (3), desde el cual se condujo a través del conducto (4) la mezcla en el recipiente de reacción (5) conformado como tubo de conducción. El producto líquido obtenido de la reacción se llevó a través del conducto (6) a un depósito de expansión (7), en el cual se redujo la presión a presión normal, dado el caso, después de un enfriamiento previo en el dispositivo de enfriamiento (7') (representado con rayitas). La fase gaseosa que se forma, dado el caso, en el proceso de reducción de la presión se evacuó a través del conducto (8) y la fase líquida que se formó se llevó a través del conducto (9) al recipiente de separación (10). En el recipiente de separación (10) se produjo una separación en una fracción volátil enriquecida con acetato vinílico, ácido acético y el deseado isononanoato vinílico, que se unió a través del conducto (11) con las proporciones volátiles llevadas a través del conducto (8) de la etapa de depresión y que se condujeron a través del conducto (12) al recipiente de separación (13). El acetato vinílico separado en el recipiente de separación (13) se dirigió de vuelta a través del conducto (14) y se unió al acetato vinílico llevado a través del conducto (1). El ácido acético que se produce en el recipiente de separación (13) y que se forma durante la reacción de transvinilización, así como el deseado isononanoato vinílico se evacuaron a través del conducto (15) y se añadieron en el recipiente de separación (16), del cual se retiraron el ácido acético formado a través del conducto (17) y el deseado isononanoato vinílico a través del conducto (18). El isononanoato vinílico obtenido pudo continuar siendo depurado a continuación (no mostrado en la Figura 1).

15

20

25

(0076) El producto líquido obtenido evacuado a través del conducto (9) fue analizado por vía cromatográfica en fase gaseosa. Los índices de transformación, de selectividad y de rendimiento determinados por los datos del análisis, así como el calculado rendimiento de espacio-tiempo de isononanoato vinílico están indicados en la siguiente tabla 7. Igualmente se indican las condiciones de reacción ajustadas en el recipiente de reacción (5).

30

(0077) La fracción altamente volátil contenida en el recipiente de separación (10), que contiene el ácido de isononano no transformado con el catalizador de transvinilización se evacuó a través del conducto (19), y dado el caso, después del esclusado de una corriente lateral que contiene productos de alta ebullición, se dirigió de vuelta a través del conducto (20) (representado con rayitas) como circuito del catalizador a través del conducto (21).

35

(0078) La solución del catalizador se preparó mezclando la etapa previa del catalizador acetato de paladio Pd(OAc)₂ con el ligando 1,10-fenantrolina de dos dientes, que contiene oxígeno, en una mezcla de acetato vinílico y ácido de isononano y completado a través del conducto (22). La mezcla resultante del catalizador nuevo y del antiguo fue suministrada a continuación a través del conducto (23) en el recipiente de mezcla (3).

40

Tabla 7: Condiciones y resultados de la producción continua de isononanoato vinílico en el tubo de conducción

Nº de ejemplo	IV./1
Tiempo de espera [min]	75
Volumen del reactor [ml]	200
Temperatura [°C]	140
Presión [MPa]	2
Proporción molar ácido carbónico:acetato vinílico: etapa previa del catalizador	1,0:5,0:0,0010
Proporción molar etapa previa del catalizador: ligando	1:8
Etapla previa del catalizador	Pd(OAc) ₂

ES 2 613 722 T3

Ligando	1,10-fenantrolina
Ácido carbónico [g/h]	39,6
Acetato vinílico [g/h]	107,8
Etapa previa del catalizador [mg/g]	56,2
Ligando [mg/h]	361,1
Transformación [%]	77,2
Rendimiento [%]	76,7
Selectividad [%]	99,3
Rendimiento de espacio-tiempo [g/L.h]	177

5 (0079) La mezcla de éster vinílico obtenido se destiló a continuación en una columna del plato 4,5 a una temperatura de fondo de 86 hasta 160°C y a una temperatura de cabeza de 68-95°C a 5-500 hPa. El ácido acético y el acetato vinílico no transformado fueron separados como fracción de cabeza y el ácido de isononano no transformado, el complejo de paladio y el ligando libre permanecieron en el residuo de destilación.

(0080) El isononanoato vinílico obtenido presentó la siguiente composición (Fl.-%) determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa según DIN 51405:

10 Tabla 7a: Análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa del isononanoato vinílico partiendo de 2-etilohexanol (Fl.-%, según DIN 51405)

Cabeza	0,0
Fase intermedia	0,1
Vinilo-2-etilo-4-metilhexanoato	7,3
Vinilo-2-propilo-3-metilpentanoato	2,3
Vinilo-2,3-dimetiloheptanoato + vinilo-2,5-dimetiloheptanoato	44,5
Vinilo-3-etiloheptanoato	16,6
Vinilo-4-metiloctanoato	17,4
Vinilo-6-metiloctanoato	3,9
Éster vinílico alifático isomérico de posición	7,9
Cola	0

15 (0081) Los índices determinados para el isononanoato vinílico están indicados en la tabla 7b.

Tabla 7b: Índices del isononanoato vinílico partiendo de 2-etilohexanol

Índice /Unidad	DIN/ASTM	Valor
V_{20} (mm ² /s)	D445	1,735
V_{40} (mm ² /s)		1,271
$d^{20/4}$ (g/cm ³)	DIN 51757, Método D/ ASTM D 4052	0,8776 0,8516
$n^{20/D}$	DIN 51 423-2/ ASTM D 1747	1,4323
Punto de solidificación (°C)		-100
Índice de ácido (mg KOH/g)	DIN EN ISO 2114/ ASTM D 1613	0,57
Punto de inflamación (°C)	ISO 2719	77
Color según Hazen platino/cobalto	DIN ISO 6271/ ASTM D 1209	6

20 (0082) Los siguientes ejemplos IV./2-4 se llevaron a cabo de forma escalonada en un recipiente de reacción cerrado. El ácido de isononano, acetato vinílico, la etapa del catalizador y el ligando producidos según el paso III. se añadieron en una autoclave de 1 L. La autoclave se removió a 600 revoluciones por minuto y se puso a la temperatura de reacción indicada respectivamente. Mediante el aumento de la presión del oxígeno, se ajustó una presión de 2 MPa.

25 (0083) Después del tiempo de reacción indicado, se dejó enfriar la carga y se redujo la presión a una presión normal. La mezcla de reacción obtenida se analizó por vía cromatográfica en fase gaseosa y la transformación del ácido de isononano, así como la selectividad y el rendimiento del isononanoato vinílico fueron determinados. Las condiciones de reacción y los resultados de la producción discontinua del isononanoato vinílico están indicados en la siguiente tabla 8.

30 Tabla 8: Condiciones y resultados de la producción discontinua de éster vinílico C₉ en la autoclave

Nº de ejemplo	IV./2	IV./3	IV./4
Tiempo de reacción [min]	90	120	180
Temperatura [°C]	130	140	100
Proporción molar ácido C ₉ :acetato vinílico:etapa previa del catalizador	1,0:3,0:0,00125	1,0:6,0:0,00200	1,0:5,0:0,00125
Proporción molar etapa previa del catalizador:ligando	1:5	1:8	1:5

Etapa previa del catalizador	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂
Ligando	1,10-fenantrolina	2,2'-bipiridil	1,10-fenantrolina
Ácido C9 [g]	122,1	75,7	86,7
Acetato vinílico [g]	199,3	247,2	235,9
Etapa previa del catalizador [mg]	211,6	214,9	153,8
Ligando [mg]	869,2	1196,2	617,2
Transformación [%]	79,5	83,1	49,8
Rendimiento [%]	78,9	82,2	49,4
Selectividad [%]	99,2	98,9	99,1

V. Vinilización de una mezcla de ácido que contiene ácidos de isononano terciarios

- 5 (0084) Para la siguiente transvinilización se empleó una mezcla de ácido que contiene ácidos de isononano terciarios que se obtuvieron de la reacción de coacción según J. Falbe, Monóxido de carbono en Síntesis Orgánica, Edición Springer Berlin, Heidelberg, Nueva York, 1970, páginas 127-135 con la mezcla empleada de octeno previamente mencionada del paso I. y que presentó la siguiente composición determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa (Fl.-%, según DIN 51405):

Cabeza + olefina C8	0,1
Octeno-oligómeros	0,1
Fase intermedia	0,1
2,2-ácido dimetiloheptano	13,1
2-etilo-2-ácido metilohexano	81,5
Ácidos de isononano alifáticos isoméricos de posición	4,8
Cola	0,3

- 10 (0085) La estructura del ensayo se usó según el ejemplo IV./1. En la siguiente tabla 9 se indican las cifras de transformación, selectividad y rendimiento determinadas por los datos del análisis, así como el rendimiento de espacio-tiempo de isononanoato vinílico calculado a partir de los mismos. Igualmente se indican las condiciones de reacción ajustadas en el recipiente de reacción.

- 15 Tabla 9: Condiciones y resultados de la transvinilización continua de una mezcla que contiene ácidos de isononano terciarios en el tubo de conducción

Nº de ejemplo	IV./5
Tiempo de espera [min]	60
Volumen del reactor [ml]	200
Temperatura [°C]	140
Presión [MPa]	2
Proporción molar ácido carbónico:acetato vinílico: etapa previa del catalizador	2,0:1,0:0,00244
Proporción molar etapa previa del catalizador:ligando	1:3
Etapa previa del catalizador	Pd(OAc) ₂
Ligando	1,10-fenantrolina
Ácido carbónico [g/h]	142,5
Acetato vinílico [g/h]	38,8
Etapa previa del catalizador [mg/h]	246,7
Ligando [mg/h]	594,0
Transformación [%] ^[a]	80,7
Rendimiento [%] ^[a]	70,0
Selectividad [%]	86,8
Rendimiento de espacio-tiempo [g/L·h]	291
^[a] Transformación y rendimiento respecto al acetato vinílico	

- 20 (0086) La mezcla de éster vinílico obtenida fue destilada a continuación en una columna del plato 9,0 a una temperatura de fondo de 75 hasta 140°C y a una temperatura de cabeza de 34-114°C a 10-1013 hPa. El ácido acético y el acetato vinílico no transformado se separaron como fracción de cabeza y los ácidos de isononano terciarios no transformados, el complejo de paladio y el ligando libre permanecieron en el residuo de destilación.

- 25 (0087) La mezcla de éster vinílico obtenida, según el análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa (Fl.-%, según DIN 51405), tiene una pureza del 99,7%, el resto hasta 100% se compone de componentes de cabeza y de cola. La mezcla de éster vinílico (99,7%) se compone principalmente de los isómeros vinilo-2-etilo-2-metilo-hexanoato (90,4%) y vinilo-2,2-dimetiloheptanoato (4,8%), así como del resto hasta 99,7% de otros ésteres vinílicos de ácidos de isononano isoméricos de posición. Los índices determinados para el isononanoato vinílico están indicados en la tabla 10.
- 30

ES 2 613 722 T3

Tabla 10: Índices del isononanoato vinílico de la transvinilización continua de una mezcla que contiene ácidos de isononano terciarios

Índice / unidad	DIN/ASTM	Valor
V_{20} (mm ² /s)	D 445	1,752
$d^{20/4}$ (g/cm ³)	DIN 51757, Método D/ ASTM D 4052	0,8776
$n^{20/D}$	DIN 51 423-2/ ASTM D 1747	1,4313
Índice de ácido (mg KOH/g)	DIN EN ISO 2114/ ASTM D 1613	0,046
Color según Hazen platino/cobalto	DIN ISO 6271/ ASTM D 1209	13

REIVINDICACIONES

- 1^a.- Método para la producción de un éster vinílico de una mezcla de ácidos de isononano obtenido a partir de 2-etilohexanol, que se caracteriza por que
- 5 (a) 2-etilohexanol se deshidrata en presencia de un catalizador a una mezcla de octeno;
- (b) la mezcla de octeno obtenida según el paso a) se transforma en presencia de un compuesto de metal de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos con monóxido de carbono e hidrogeno a una mezcla de isononanales isoméricos y a continuación se oxida a una mezcla de ácidos de isononanos, y
- 10 (c) la mezcla obtenida según el paso b) de ácidos de isononano se transforma al correspondiente éster vinílico mediante la transformación de acetilos o mediante la transformación con un éster vinílico de otro ácido carbónico.
- 2^a.- Método según la reivindicación 1^a, que se caracteriza por que en el paso a) se usa como catalizador óxido de aluminio, níquel precipitado a óxido de aluminio o ácido de fósforo precipitado a dióxido de silicio u óxido de aluminio.
- 15 3^a.- Método según la reivindicación 1^a o 2^a, que se caracteriza por que en el paso a) el 2-etilohexanol se deshidrata en la fase gaseosa.
- 20 4^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 3^a, que se caracteriza por que en el paso b) se usa como compuesto de metal de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos un compuesto de cobalto o de rodio.
- 25 5^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 4^a, que se caracteriza por que en el paso b) se destila la mezcla de isononanales isoméricos.
- 6^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 5^a, que se caracteriza por que en el paso b) la mezcla de isononanales isoméricos se oxida en presencia de carboxilatos alcalinos o carboxilatos alcalinotérreos a una mezcla de ácidos de isononano.
- 30 7^a.- Método según la reivindicación 6^a, que se caracteriza por que como carboxilato alcalino o alcalinotérreo se usa isononanoato de litio, de potasio, de sodio, de calcio o de bario.
- 35 8^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 7^a, que se caracteriza por que en el paso b) la mezcla de isononanales isoméricos se oxidan con oxígeno o gases que contienen oxígeno a una mezcla de ácidos de isononano.
- 9^a.- Método según la reivindicación 1^a, que se caracteriza por que la transformación de la mezcla de ácidos de isononano con acetilos se produce en presencia de sales de cinc.
- 40 10^a.- Método según la reivindicación 1^a, que se caracteriza por que en el paso c) la mezcla de ácidos de isononano se transforma con acetato vinílico o propionato vinílico.
- 45 11^a.- Método según la reivindicación 10^a, que se caracteriza por que el ácido acético liberado durante la transformación de la mezcla de ácidos de isononano con acetato vinílico se usa para la producción de acetato vinílico, éster de acetato, acetilohalogenuro, amidas, hidruro de ácido carbónico, ácido cloracético o etanol.

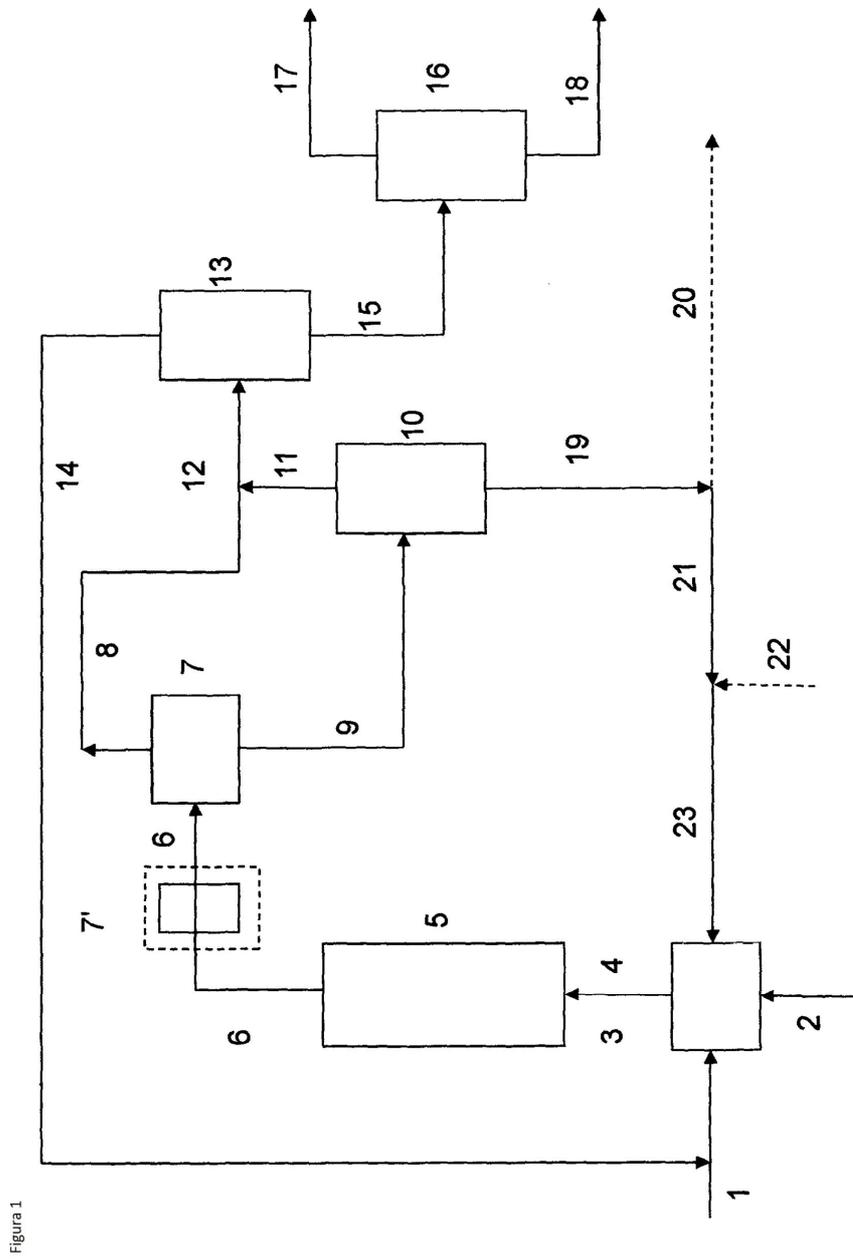


Figura 1