

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 214**

51 Int. Cl.:

C08G 77/08 (2006.01)

C08G 77/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2016** **E 16152742 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 3199570**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una composición que contiene silicato de 2-etilhexilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2018

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

KRAFCZYK, ROLAND;
STANDKE, BURKHARD;
KÖPFER, ALEXANDER y
ERHARDT, SASCHA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 667 214 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de una composición que contiene silicato de 2-etilhexilo

La presente invención se refiere a una composición con una proporción muy elevada de silicato de 2-etilhexilo, así como a un procedimiento especial para su producción, transesterificándose silicato de etilo con 2-etilhexanol en presencia de un catalizador ácido, y eliminándose a continuación el alcohol libre de la mezcla de reacción.

Los polisilicatos de alquilo, también llamados silicatos de alquilo, se pueden representar, entre otras, mediante fórmulas generales como $\text{RO}-[(\text{RO})_2\text{Si}-\text{O}]_n-\text{R}$, así como $[\text{-Si}(\text{-OR})_2\text{O}_{2/2-}]_n$ con $n > 1$ y $\text{R} = \text{alquilo}$, y son conocidos como tales, a modo de ejemplo en forma del denominado silicato de etilo.

El documento DE-AS-1010739 enseña la producción de polisilicatos mediante reacción de tetraetoxisilano con alcoholes superiores, como ciclohexanol, metilciclohexanol, así como fenoles, en presencia de un ácido carboxílico anhidro o acuoso como medio de condensación, a modo de ejemplo ácido acético o fórmico. Los compuestos volátiles producidos en la reacción, como alcohol inferior, se separaron por destilación. El producto contiene ácido.

El documento US 2846459 da a conocer la producción de silicatos de alquilo bromados mediante transesterificación, partiéndose de polisilicato de etilo, y haciéndose reaccionar éste, entre otras, con una mezcla de 2,3-dibromopropan-1-ol y 2-etilhexanol en los ejemplos. En este caso se empleó metanolato sódico, o bien una mezcla de metanolato sódico y carbonato potásico como catalizador. En este caso se separaron por destilación los compuestos aún muy volátiles tras la reacción, como alcohol inferior, y de este modo se obtuvieron los correspondientes silicatos de alquilo bromados.

Del ejemplo 7 del documento EP1035184A1 se puede extraer la reacción de 100 g de silicato de etilo con 18 g de 2-etilhexanol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. La reacción se efectuó durante 1 hora a 120°C. Los componentes muy volátiles, aún presentes a continuación, se separaron por destilación. En este caso se obtuvo un silicato de alquilo, que presentaba aún un contenido de un 94 % en moles de etilo y un peso molecular de 1750 g/mol. En este caso se efectuó solo una transesterificación parcial con bajo rendimiento, y el producto es además ácido debido a la cantidad residual de ácido sulfúrico empleada y remanente en el producto. La elaboración ulterior del producto se efectuó en THF.

Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición una composición que contenía silicato de 2-etilhexilo, incluyendo un procedimiento de producción apropiado, debiéndose transesterificar silicato de etilo (polisilicato de etilo) con 2-etilhexanol en presencia de un catalizador no ácido con un rendimiento lo más elevado posible.

Según la invención, la tarea planteada se soluciona ventajosamente correspondiendo a las características en las reivindicaciones aquí presentes.

De este modo, sorprendentemente se descubrió un procedimiento especial para la producción de una composición que contiene silicato de 2-etilhexilo, reuniéndose silicato de etilo, un exceso de 2-etilhexanol referido al peso y una cantidad catalítica de tetrabutanolato de titanio, calentándose la mezcla de eductos a una temperatura por debajo del punto de ebullición de 2-etilhexanol bajo entremezclado, dejándose reaccionar y eliminándose tras la reacción etanol y 2-etilhexanol excedente mediante destilación a partir de la mezcla de reacción, o bien de productos obtenida de este modo, y obteniéndose la composición según la invención como producto de cola tras destilación en un rendimiento excelente. Además, la composición según la invención no es ácida, y presenta ventajosamente un contenido en silicato de 2-etilhexilo de ≥ 90 % en peso, así como un contenido en etanol libre de ≤ 1 % en peso, referido respectivamente a la composición.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de una composición que contiene silicato de 2-etilhexilo, calentándose silicato de etilo a una temperatura por debajo del punto de ebullición de 2-etilhexanol con una cantidad de 2-etilhexanol empleada en exceso, en presencia de tetrabutanolato de titanio como catalizador bajo entremezclado, dejándose reaccionar, y eliminándose tras la reacción etanol y 2-etilhexanol excedente mediante destilación de la mezcla de reacción, y obteniéndose el producto.

En el procedimiento según la invención se emplea ventajosamente silicato de etilo y 2-etilhexanol en una proporción ponderal de 1 : 1,1 a 10, preferentemente 1 : 1,5 a 3, de modo especialmente preferente 1 : 2.

Además, en el procedimiento según la invención se emplea ventajosamente un 0,01 a un 0,5 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 0,1 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,05 % en peso de tetrabutanolato de titanio, referido a la cantidad de silicato de 2-etilhexilo empleada.

En el procedimiento según la invención, la reacción se lleva a cabo convenientemente a una temperatura de 140 a 182°C, preferentemente de 170 a 181°C, de modo especialmente preferente a 180°C, y durante un intervalo de tiempo de 12 a 60 horas, preferentemente de 16 a 48 horas.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo generalmente como sigue:

- 5 Por regla general se dispone una mezcla de silicato de etilo y un exceso ponderal de 2-etilhexanol referido a la misma, así como una cantidad catalítica de tetrabutanolato de titanio, en una instalación de reacción apropiada (por ejemplo un recipiente de reacción con alimentaciones y dosificación de educto, agitador, calefacción, control/regulación de temperatura, refrigerante de reflujo y puente con depósito), se calienta la mezcla bajo agitación, preferentemente a una temperatura apenas por debajo del punto de ebullición de 2-etilhexanol, en
10 especial a una temperatura en el intervalo de 180°C, se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo suficiente, preferentemente de 12 a 48 horas, y a continuación se destila convenientemente los componentes muy volátiles aún presentes en la mezcla de reacción, o bien de productos obtenida de este modo, como etanol, así como 2-etilhexanol excedente, para elaborar la mezcla de reacción, o bien de productos, por medio de destilación, y obtener el producto de este modo. A modo de ejemplo, para la puesta en práctica de la destilación, la mezcla de reacción, o
15 bien de productos, presente tras la reacción se puede trasladar del recipiente de reacción a una unidad de destilación separada, y elaborar por medio de destilación. Además, al final de la destilación se puede aplicar vacío, es decir, destilar bajo presión reducida, y/o conducir adicionalmente nitrógeno a través del producto, o bien la mezcla de productos que se encuentra en la cola de la instalación de destilación. Por consiguiente, el producto, la composición según la invención, se obtiene ventajosamente como líquido incoloro a amarillento, ligeramente
20 viscoso, en la cola de la instalación de destilación empleada.

- Sorprendentemente, en la puesta en práctica del procedimiento según la invención, de modo especialmente ventajoso se obtiene una transesterificación casi completa con un rendimiento de $\geq 95\%$ y, por consiguiente, se está en la situación favorable de poder disponer un producto de reacción correspondiente, y obtener ventajosamente una
25 composición con un contenido elevado en silicato de 2-etilhexilo, de $\geq 90\%$ en peso, preferentemente $\geq 95\%$ en peso, conforme al procedimiento según la invención.

Por lo tanto, de la presente invención se pueden extraer también composiciones con un contenido en silicato de 2-etilhexilo de $\geq 90\%$ en peso, preferentemente $\geq 95\%$ en peso, que son obtenibles conforme al procedimiento según la invención.

- Además, de la invención se puede extraer una composición, o bien una composición producida según la invención con un contenido en silicato de 2-etilhexilo de $\geq 90\%$ en peso, preferentemente $\geq 95\%$ en peso, referido a la
30 composición. Por otro lado, tal composición, o bien la composición producida según la invención, presenta preferentemente un contenido en etanol de $\leq 1\%$ en peso, preferentemente $\leq 0,5\%$ en peso hasta el límite de identificación, referido a la composición, y por consiguiente se distingue por una proporción en VOC (Volatile Organic Compounds = compuestos volátiles orgánicos) muy reducida, también desde el punto de vista ecológico.

- De este modo, las composiciones según la invención se pueden emplear ventajosamente, por ejemplo – pero no exclusivamente-, como reactivo de copulación en la producción de polímeros funcionales, como caucho de
35 butadieno, o en caucho de estireno-butadieno en disolución.

La presente invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos, sin limitar el objeto de la invención:

- 40 Ejemplos:

Productos químicos empleados:

Dynasylan® 40 (silicato de etilo), Evonik Resource Efficiency GmbH

Tetrabutanolato de titanio, Sigma-Aldrich

2-etilhexanol, Sigma-Aldrich

- 45 Métodos analíticos:

Medidas de NMR:

Instrumento: Bruker

Frecuencia: 100,6 MHz(¹³C-NMR)

Escaneos: 1024 (¹³C-NMR)

Temperatura: 296 K

Disolvente: CDCl₃

5 Patrón: tetrametilsilano

Determinación de alcohol por cromatografía de gases:

Todos los datos se entienden como valores de referencia. Se admiten columnas de polaridad similar, por ejemplo de otros fabricantes. Si la separación se puede obtener de manera demostrable también con un aparato con columna empaquetada, también se admite ésta. En el tratamiento de muestras se debe considerar su sensibilidad a la humedad.

10

Aparato:	Cromatógrafo de gases capilar con WLD e integrador, por ejemplo HP 5890 con integrador HP 3396	
Columna de separación:	Columna capilar	
	Longitud:	25 m
	Diámetro interno:	0,20 mm
	Grosor de película:	0,33 mm
	Fase estacionaria:	HP Ultra 1
Temperaturas:	Horno de columnas:	120 °C - 2 min - 10 °/min - 275 °C - 8 min
	Inyector:	250 °C
	Detector:	280 °C
Gas soporte:	Helio	
	Circulación:	ca. 1 ml/min
	Proporción de disociación:	ca. 1:100
Muestra inyectada:	0,4 ml	

La valoración se efectúa mediante normalización a un 100 % de superficie.

Ejemplo 1

- Se dispusieron Dynasylan® 40 (50 g), 2-etilhexanol (100 g) y tetrabutanolato de titanio (25 µl, 0,05 % en peso, referido a la cantidad empleada de Dynasylan® 40, y se calentaron bajo agitación a 180°C. El etanol producido en este caso se eliminó de la mezcla de reacción a través de un puente de destilación. Se agitó 24 h a esta temperatura, después se separó por destilación 2-etilhexanol (p.eb. 182°C) a presión atmosférica. El alcohol libre
- 5 restante se eliminó a presión reducida (1 mbar, 100 °C). Como producto de reacción (105 g) se obtuvo un líquido ligeramente amarillento, ligeramente viscoso. El producto de reacción se analizó por medio de ¹³C-NMR. El análisis demuestra que se obtuvo silicato de 2-etilhexilo como producto de reacción. El rendimiento de transesterificación ascendía a ≥ 95 %, es decir, ≥ 95 % de los grupos etoxi del silicato de etilo empleado se sustituyeron por grupos 2-etilhexiloxi, o bien se transesterificaron según la invención.
- 10 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 65,2-66,0 (m, 1C), 41,2-41,8 (m, 1C), 29,7-30,2 (m, 1C), 28,9-29,3 (br s, 1C), 22,7-23,5 (m, 2Cs), 13,9-14,3 (s, 1C), 10,8-11,2 (m, 1C) ppm.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de una composición que contiene silicato de 2-etilhexilo, reuniéndose silicato de etilo con una cantidad de 2-etilhexanol empleada en exceso, en presencia de tetrabutanolato de titanio como catalizador bajo entremezclado a una temperatura por debajo del punto de ebullición de 2-etilhexanol, dejándose reaccionar y eliminándose tras la reacción etanol y 2-etilhexanol excedente mediante destilación a partir de la mezcla de reacción, y obteniéndose el producto.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, empleándose silicato de etilo y 2-etilhexanol en una proporción ponderal de 1 : 1,1 a 10, preferentemente de 1 : 1,5 a 3, de modo especialmente preferente 1 : 2.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, empleándose un 0,01 a un 0,5 % en peso de tetrabutanolato de titanio, referido a la cantidad de silicato de 2-etilhexilo empleada, preferentemente de un 0,01 a un 0,1 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,05 % en peso.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, llevándose a cabo la reacción a una temperatura de 140 a 182°C, preferentemente de 170 a 181°C, de modo especialmente preferente a 180°C.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, llevándose a cabo la reacción durante un intervalo de tiempo de 12 a 60 horas, preferentemente de 16 a 48 horas.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, llevándose a cabo la reacción con un rendimiento de ≥ 95 %.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, obteniéndose un producto de reacción con un contenido en silicato de 2-etilhexilo de ≥ 90 % en peso, preferentemente ≥ 95 %.