

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 759**

51 Int. Cl.:

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2015 PCT/US2015/036387**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15200087**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2015 E 15734759 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3160930**

54 Título: **Procedimiento para producir éter-ésteres de glicol con bajo nivel de COV**

30 Prioridad:

24.06.2014 US 201462016301 P

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

26.03.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**FRYCEK, GEORGE J.;
DONATE, FELIPE A.;
DAUGS, EDWARD D.;
WACHOWICZ, REBECCA J. y
TRUMBLE, JASON L.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 705 759 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir éter-ésteres de glicol con bajo nivel de COV

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de éter-ésteres de glicol de bajo nivel de compuestos orgánicos volátiles (COV).

Los auxiliares de coalescencia se añaden a las pinturas al agua (es decir, pinturas de látex) para permitir la formación de un polímero continuo o una película aglutinante a medida que el agua se evapora del sistema. Sin la adición de estos auxiliares de coalescencia, no es probable que las esferas del polímero de látex se ablanden y se deformen, lo cual es un requerimiento para la formación de la película. Como resultado, el polímero no puede actuar como un aglutinante para los pigmentos en la pintura y no se puede producir la adhesión al sustrato (por ejemplo, pared interior o exterior). Durante muchos años, los auxiliares de coalescencia han sido disolventes volátiles, tales como el monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, disponibles en el mercado en Eastman con el nombre comercial TEXANOL. El color, el olor y el estado de los COV son propiedades cada vez más importantes de los disolventes utilizados como auxiliares de coalescencia para pinturas.

15 En los Estados Unidos de América, las normativas establecidas sobre COV por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, Environmental Protection Agency) y aplicadas a nivel estatal dictan la concentración máxima de disolventes volátiles en las pinturas y otros productos. En Europa, los límites de COV son definidos por la Directiva sobre disolventes para pinturas decorativas 2204/42/CE, según la cual una sustancia que tiene un punto de ebullición por debajo de 250°C a 101,32 kPa (760 mmHg) se considera un COV. Francia tiene una regulación más estricta. El decreto ley francés 321/2011, como parte de la iniciativa "Grenelle de l'environnement", define una sustancia con un punto de ebullición por debajo de 280°C como un COV. El agua es un componente volátil de las pinturas al agua, pero está exenta de las regulaciones de COV ya que no contribuye a la generación de niebla tóxica. Las regulaciones sobre COV se han hecho cada vez más estrictas hasta el punto que ahora son necesarios auxiliares de coalescencia con cero o muy bajo contenido de COV para cumplirlas.

25 Los documentos US 2012/0258249 y US 2012/0259049 exponen el uso de diversos éter-ésteres de glicol como auxiliares de coalescencia y disolventes de limpieza con nulo nivel de COV, respectivamente. En estas solicitudes de patente se describen varios métodos de preparación. Uno de estos métodos es la reacción de esterificación de Fischer, en la cual un exceso estequiométrico de un reactante que lleva un grupo hidroxilo (por ejemplo, un alcohol o éter de glicol) y un ácido carboxílico se calientan en presencia de una cantidad catalítica de un ácido fuerte (por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado) y un disolvente de arrastre (es decir, heptano, tolueno, etc.) para producir el éster deseado. El subproducto agua se elimina por destilación azeotrópica. Se puede encontrar un ejemplo de esta síntesis en la 3ª Edición de "Unitized Experiments in Organic Chemistry", por Brewster, VanderWerf y McEwen, págs. 101-105 (1970). Otro método de preparación emplea el cloruro (o dicloruro) del ácido en lugar del ácido carboxílico como reactante. En este caso, durante la reacción se desprende cloruro de hidrógeno gas en lugar de agua. El cloruro de hidrógeno queda atrapado por la adición de una amina terciaria a la mezcla de reacción o por medio de un depurador de agua ("Organic Syntheses, Collective Volumen 3" pág. 142 (1955)). Otro método de preparación, como se describe en el documento RD 1987276098 A, implica la transesterificación de un alquil éster del ácido deseado con un éter de glicol en presencia de un catalizador adecuado tal como titanato de tetraisopropilo. Aún otro método de esterificación utiliza el anhídrido de ácido como reactante en combinación con la eliminación azeotrópica de agua en presencia de un agente de arrastre. Este último método está destinado a menudo a producir diésteres; ver, por ejemplo, la patente CA 2,356,469.

45 En la literatura se describen los procedimientos adicionales para la preparación de éter-ésteres de glicol. El documento EP 0711747B1 expone que los catalizadores de ácido sulfúrico y ácido p-toluenosulfónico producen problemas de color en la síntesis de acetatos de éter de glicol por esterificación directa, es decir, la reacción de Fischer. Los productos se recuperan y purifican por destilación. El documento CA 2,746,599 describe un procedimiento de esterificación directa utilizando como reactantes ácidos carboxílicos y dicarboxílicos, alcoholes C₄-C₁₃, monoéteres de alquilenglicol y monoéteres de polialquilenglicol en presencia de un catalizador de ácido de Lewis o ácido de Brønsted en un amplio intervalo de temperatura de reacción (160-270°C), y requiere una concentración mínima de alcohol de un exceso del 30% de la cantidad estequiométrica. Esa patente expone que las temperaturas más altas aumentan la formación de subproductos coloreados.

El documento WO-A-2014/052298 describe un procedimiento para la producción de 2-butoxiethyl benzoato a partir de ácido benzoico y 2-butoxiethanol en donde al menos una parte del producto de reacción bruto se alimenta a una columna de destilación que comprende una pared divisoria o una sección de pasteurización.

55 Aranda et al., en Catal. Lett. (2008) 122: 20-25, describieron el uso de diversos ácidos como catalizadores de transesterificación para ácidos grasos, tal como el aceite de palma, para la producción de biodiesel. El metanosulfónico y el ácido sulfúrico fueron los mejores catalizadores, mientras que el ácido tricloroacético y el ácido fosfórico actuaron deficientemente.

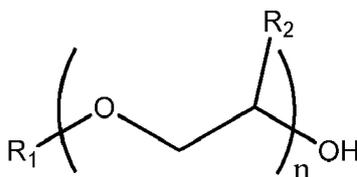
Además de bajo o nulo nivel de COV, el bajo olor es también una propiedad altamente deseable para un auxiliar de coalescencia. Las pinturas fabricadas utilizando un auxiliar de coalescencia con un olor fuerte pueden tener una aceptación limitada por parte de los consumidores a pesar de otros atributos positivos. Las pinturas con un olor fuerte pueden requerir áreas bien ventiladas para su aplicación, lo que puede limitar su uso en interiores, especialmente para usuarios no profesionales. Si un aldehído tal como el butanal está presente como una impureza en un coalescente, la pintura resultante puede adquirir un olor fuerte y desagradable, porque el butanal tiene un olor a aldehído característicamente acre y desagradablemente dulce. El butanal se puede también oxidar a ácido butírico, el ácido carboxílico que se encuentra en la mantequilla rancia y el vómito.

Los procedimientos antes mencionados producen a menudo mezclas de reacción que tienen olores y colores indeseables. El color surge a menudo de la descomposición de uno de los reactantes. Se puede utilizar un tratamiento de carbón activado engorroso y costoso para mejorar el color y el olor de un producto relativamente no volátil.

Sería deseable tener un procedimiento mejorado para la preparación de éter-ésteres de glicol de bajo nivel de COV que permitiera la producción de los productos deseados con alto rendimiento sin la necesidad de un tratamiento adicional, como el tratamiento con carbón, para eliminar el color y el olor indeseable.

15 Compendio de la invención

El procedimiento de la invención es tal un procedimiento para la preparación de un éter-éster de glicol, comprendiendo el procedimiento (a) poner en contacto en una zona de reacción ácido benzoico y/o anhídrido de ácido benzoico con una alimentación de éter de glicol, en donde la alimentación de éter de glicol comprende un éter de glicol representado por la Fórmula I:



donde R_1 es un grupo alquilo C_1 - C_{10} , fenilo o bencilo, R_2 es H, metilo o etilo, y n es de 1 a 3 y una cantidad catalítica de ácido fosfórico, para formar una mezcla de reacción, en condiciones de reacción suficientes para producir un producto de éter-éster de glicol y agua, en donde la alimentación comprende un éter de glicol y butanal, y en donde el agua y el butanal se vaporizan al menos parcialmente en la zona de reacción y se hacen pasar a una zona de separación donde el agua y el butanal se eliminan sustancialmente de la zona de separación, proporcionando así un primer producto bruto que comprende el éter-éster de glicol, y en donde el procedimiento se hace funcionar en condiciones de temperatura y presión, tales que esencialmente ningún éter de glicol abandona la zona de separación, aparte de como un componente de un azeótropo en donde la temperatura en la parte superior de la zona de separación en la etapa (a) es, como máximo, el punto de ebullición del azeótropo y en donde el azeótropo está formado por agua y el éter de glicol.

Sorprendentemente, el procedimiento emplea ácido fosfórico como un catalizador para preparar disolventes de éter-ésteres de glicol con bajo o casi cero contenido de COV como se determina por el decreto ley francés 321/2011, y dichos disolventes se puede producir con niveles bajos de color y niveles bajos de olor que inducen al butanal.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la invención emplea ácido benzoico y/o anhídrido, un éter de glicol y un catalizador de ácido fosfórico. El catalizador y la secuencia de las etapas del procedimiento proporcionan un medio para obtener productos de éter-éster de glicol de bajo color, sin butanal y sin olor, con buen rendimiento.

Como se emplea en esta memoria, "un (una)", "el (la)", "al menos uno (una)" y "uno (una) o más" se utilizan indistintamente. Los términos "comprende", "incluye" y las variaciones de los mismos no tienen un significado limitativo cuando estos términos aparecen en la descripción y reivindicaciones. Así, por ejemplo, una composición acuosa que incluye partículas de "un" polímero hidrófobo se puede interpretar que quiere decir que la composición incluye partículas de "uno o más" polímeros hidrófobos.

También en la presente memoria, las enumeraciones de los intervalos numéricos por puntos extremos incluyen todos los números incluidos en ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). Para los fines de la invención, debe entenderse, de acuerdo con lo que un experto ordinario en la técnica entendería, que un intervalo numérico se pretende que incluya y admita todos los posibles subintervalos que están incluidos en ese intervalo. Por ejemplo, el intervalo de 1 a 100 se pretende que exprese de 1,01 a 100, de 1 a 99,99, de 1,01 a 99,99, de 40 a 60, de 1 a 55, etc.

A menos que se indique lo contrario, o se sobreentienda del contexto, todas las partes y porcentajes están basadas en peso y todos los métodos de prueba son actuales a partir de la fecha de presentación de esta solicitud.

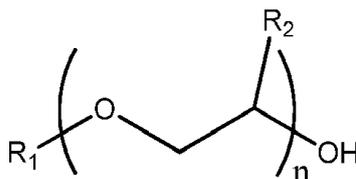
Para los fines de la invención, el término "bajo punto de ebullición" se refiere a materiales que tienen puntos de ebullición inferiores que el punto de ebullición del éter-éster de glicol relevante.

Para los fines de la invención, el término "sin olor" se refiere a materiales que tienen un contenido de butanal menor que 5 ppm medido por cromatografía de gases.

- 5 Para los fines de la invención, el término "sistema de reacción" se refiere a un reactor o una multitud de reactores. Si se emplean una multitud de reactores, se conectan preferiblemente en serie.

El ácido benzoico contiene grupos carboxilo que, alternativamente, pueden estar presentes en forma de grupos anhídrido. Se pueden emplear mezclas de ácido benzoico y anhídridos. Se prefiere el ácido benzoico. En una realización de la invención, el ácido benzoico se emplea como el ácido carboxílico en ausencia sustancial de anhídridos.

El éter de glicol empleado está representado por la Fórmula I:



15 donde R₁ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, fenilo o bencilo, R₂ es H, metilo o etilo, y n es de 1 a 3. En una realización de la invención, R₁ es un grupo alquilo C₁-C₄. Ejemplos de éteres de glicol adecuados incluyen n-butil éter de etilenglicol, n-hexil éter de etilenglicol, fenil éter de dietilenglicol, metil éter de tripropilenglicol, fenil éter de dipropilenglicol, n-butil éter de tripropilenglicol, n-butil éter de dipropilenglicol, n-propil éter de dipropilenglicol, n-butil éter de dietilenglicol, n-hexil éter de dietilenglicol, etil éter de butilenglicol, propil éter de butilenglicol, hexil éter de butilenglicol y metil éter de dibutilenglicol. Se pueden emplear mezclas de éteres de glicol. En una realización de la invención, la relación molar de éter de glicol a resto carbonilo de ácido benzoico o anhídrido es de 1,10 a 1,6, es decir, se emplean de 1,10 a 1,6 moles de éter de glicol por mol de resto carbonilo. En otras realizaciones, esta relación es de 1,15 a 1,4, o 1,2 a 1,3. En una realización de la invención, el éter de glicol alimentado al procedimiento contiene butanal. Por ejemplo, el contenido de butanal de la corriente de alimentación de éter de glicol puede ser de 15 a 1200 ppm o más, o puede ser de 50 a 1000 ppm o más.

25 El ácido fosfórico está ampliamente disponible comercialmente. El ácido fosfórico se emplea en una cantidad catalítica. Ventajosamente, la cantidad de ácido fosfórico es de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,5, preferiblemente de 1,5 a 2,5, por ciento en moles, más preferiblemente de 1,9 a 2,1, basado en los moles totales de ácido benzoico y anhídrido. En una realización de la invención, el ácido fosfórico se emplea en forma de una disolución acuosa. El contenido de ácido fosfórico de la disolución no es particularmente decisivo, aunque se puede observar una mayor corrosión con concentraciones más altas, dependiendo de los materiales de construcción empleados. En una realización de la invención, se suministra el ácido fosfórico como una disolución acuosa de ácido fosfórico al 85%.

El procedimiento es un procedimiento de esterificación que se hace funcionar en un conjunto de condiciones y procedimientos de reacción que permiten que se produzcan los productos de éter-ésteres de glicol en un tiempo de reacción relativamente corto en un procedimiento de esterificación directa (es decir, reacción de Fischer), con un alto rendimiento y relativamente libre de color y olores indeseables.

35 En una realización, la invención es un procedimiento para preparar ésteres benzoicos reaccionando un ácido benzoico o un anhídrido benzoico o una mezcla de los mismos con un éter de glicol en un sistema de reacción que comprende al menos un reactor, destilándose el agua en una zona de separación como un azeótropo de éter de glicol-agua con el vapor que sale del líquido de reacción, siendo condensado el vapor después al menos parcialmente, y siendo devuelto al menos parte del condensado como reflujo a la zona de separación. En una realización de la invención, la zona de separación comprende una columna de destilación y la columna de destilación se hace funcionar utilizando un esquema de control del proceso que incluye controlar la temperatura en la parte superior de la columna.

45 En una realización de la invención, el procedimiento se lleva a cabo en un reactor equipado con una columna de destilación. La columna puede estar separada del reactor o, preferiblemente, es una columna montada en el reactor. La columna está ventajosamente equipada con o conectada a un condensador. A medida que la reacción transcurre, el subproducto agua de la reacción forma un azeótropo con el éter de glicol. El reactor y la columna se hacen funcionar ventajosamente en condiciones de temperatura, presión y relación de reflujo, tal que esencialmente solo sale el azeótropo de la cabeza de la columna. De esta manera, ningún reactante de éter de glicol sale esencialmente de la columna, aparte de como un componente del azeótropo. El vapor de agua se elimina del reactor como un componente del azeótropo. El vapor se condensa y parte del condensado se devuelve como reflujo a la columna. La cantidad de condensado devuelto está determinada por la temperatura del condensado y por los requerimientos de balance energético del sistema. En una realización de la invención, el funcionamiento de la columna se controla observando la temperatura en la parte superior de la columna. La temperatura se puede observar también en otros puntos de la

columna, como es conocido por los expertos en la técnica. En una realización de la invención, el procedimiento se lleva a cabo en ausencia sustancial de oxígeno.

5 En una realización de la invención, las condiciones de temperatura y presión son tales que la temperatura de la mezcla de reacción es más baja que su punto de ebullición. El procedimiento emplea ventajosamente una temperatura de reacción de 170 a 210°C, es decir, la temperatura media del líquido en la zona de reacción está ventajosamente en este intervalo. La presión de reacción está, como es conocido por los expertos en la técnica, relacionada con la temperatura de reacción y el grado de finalización de la reacción. En diversas realizaciones de la invención, la presión de reacción puede ser desde 1,3 kPa a 333 kPa absoluta (10 a 2500 mmHg) o desde 6,7 kPa (50 mmHg) a 101 kPa absoluta (760 mmHg).

10 En una realización de la invención, a medida que la reacción transcurre, el subproducto agua se elimina a través de la columna, y el producto deseado se concentra en el reactor. El grado de finalización de la reacción se puede observar mediante el seguimiento de la cantidad de agua producida, o mediante otros métodos conocidos por los expertos en la técnica. Para los fines de la invención, el término "primer producto bruto" se refiere a los contenidos líquidos del reactor a la finalización de la reacción del éter de glicol con el ácido benzoico.

15 Cuando el procedimiento se lleva a cabo de forma discontinua los materiales de partida y el catalizador se pueden introducir en el reactor en cualquier orden adecuado, por ejemplo, o simultáneamente o de otro modo. El catalizador se puede introducir en forma pura o como una disolución en cualquier punto adecuado en el procedimiento, preferiblemente como una disolución en agua o en uno de los materiales de partida.

20 En el caso de un procedimiento continuo, las corrientes de los materiales de partida y del catalizador se alimentan en el reactor o, cuando se utiliza un reactor en cascada, preferiblemente al primer reactor de la cascada. El tiempo de residencia en el reactor o los reactores individuales está determinado por el volumen de los reactores y el caudal de los materiales de partida. El ácido benzoico es normalmente un sólido a temperatura ambiente. Por consiguiente, para un procedimiento continuo puede ser deseable alimentarlo como una disolución donde el disolvente es, por ejemplo, el reactante de éter de glicol.

25 La reacción se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, utilizando cualquier material de construcción adecuado, como es bien conocido por los expertos en la técnica.

30 En una realización de la invención, al final de la reacción, se pone en contacto con el primer producto bruto un material alcalino en condiciones suficientes para neutralizar la parte principal de cualquier ácido en la misma, formando así una mezcla de producto bruto neutralizado que comprende un producto de éter-éster de glicol y al menos una sal. Por ejemplo, el catalizador y el ácido benzoico residual se pueden neutralizar utilizando el material alcalino. En una realización de la invención, todo el catalizador se neutraliza, es decir, se sustituye al menos el primer átomo de hidrógeno del catalizador de ácido fosfórico con alguna parte de una molécula del material alcalino, y se neutraliza al menos una parte de cualquier ácido benzoico residual sin reaccionar. En una realización de la invención, al final de la reacción, el primer producto bruto se enfría al menos parcialmente antes y/o durante la neutralización.

35 El material alcalino se emplea ventajosamente en una cantidad que es suficiente para neutralizar la parte principal de cualquier ácido en el mismo, formando así una mezcla de producto bruto neutralizado. La cantidad de material alcalino necesario se puede determinar fácilmente por los expertos en la técnica. Ejemplos de materiales alcalinos incluyen: alcóxidos de glicol éter; compuestos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como NaOH, MgOH, CaOH, KOH, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio; sólidos alcalinos, tales como alúmina alcalina y resinas de intercambio iónico alcalinas; y similares. Se prefiere el carbonato de sodio. Los materiales alcalinos solubles se añaden preferiblemente como una disolución utilizando un disolvente apropiado, por ejemplo, agua o un éter de glicol. Se pueden emplear mezclas de materiales alcalinos.

45 En una realización de la invención, el procedimiento comprende además extraer una o más sales formadas durante la neutralización. Esto se logra ventajosamente permitiendo que las sales migren a la fase acuosa de una mezcla multifase que se forma cuando se introduce el material alcalino con el primer producto no neutralizado. La etapa de extracción se lleva a cabo con el fin de separar las sales, que se producen en la etapa de neutralización, de la mezcla de producto bruto neutralizado. La etapa de extracción puede ayudar en la eliminación del color y olor del producto. La extracción puede implicar opcionalmente añadir un disolvente adicional, por ejemplo, agua y/o un auxiliar de extracción, al primer producto bruto y/o a la mezcla del producto bruto neutralizado para facilitar la extracción de las sales.

50 El auxiliar de extracción opcional es un material soluble en agua que cumple al menos una de las siguientes funciones: romper las emulsiones potenciales; mejorar la separación de las capas acuosa y orgánica; y/o mejorar la extracción de las sales en la fase acuosa. La cantidad de auxiliar de extracción que se puede emplear se puede determinar fácilmente por los expertos en la técnica. En una realización de la invención, se emplean desde 0,1 a 10 partes en peso de auxiliar de extracción por 100 partes en peso de la mezcla de producto bruto neutralizado. Ejemplos de auxiliares de extracción adecuados incluyen especies orgánicas miscibles en agua tales como cetonas, tal como acetona, y alcoholes, tales como isopropanol y n-propanol. Se pueden emplear mezclas de auxiliares de extracción.

Se pueden realizar la neutralización y la extracción de forma simultánea o secuencial. Si se realiza de forma secuencial llevando a cabo primero la neutralización y luego llevando a cabo la extracción, como reconocerán los expertos en la técnica, es probable que se produzca alguna extracción durante la neutralización. Por lo tanto, la neutralización se completa independientemente de si se añade un auxiliar de extracción hacia el inicio de la neutralización o después, la neutralización y la extracción se producen simultáneamente hasta cierto punto. Para los fines de la invención, el término "simultáneamente", cuando se utiliza en relación con la reacción de neutralización y extracción del producto de reacción, significa que en algún momento la reacción de extracción y la de neutralización se producen ambas al mismo tiempo. Como reconocerán los expertos en la técnica, al comienzo de la reacción de neutralización se producirá muy poca o ninguna extracción. La velocidad de extracción aumentará a medida que la sal esté disponible en la mezcla de producto bruto neutralizado. Por lo tanto, como una cuestión práctica, una vez que se forma una sal como resultado de la neutralización, es posible que se produzca algo de extracción, como es bien conocido por los expertos en la materia.

En diversas realizaciones de la invención, el procedimiento comprende añadir agua, y opcionalmente un auxiliar de extracción, al primer producto bruto y/o a la mezcla de producto bruto neutralizado para extraer la(s) sal(es) formada(s) durante la neutralización, y permitir la separación de fases, después recuperar la fase orgánica que comprende el producto. La recuperación de la fase orgánica se puede lograr separando o la fase orgánica o la fase acuosa de la otra fase. Por ejemplo, la fase orgánica se puede decantar de la fase acuosa para obtener un producto bruto libre de sal. La fase orgánica se conserva para su tratamiento posterior. La fase acuosa que contiene la sal se puede descartar o se puede procesar para recuperar su contenido de acuerdo con métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

Después de la recuperación de la fase orgánica, que para los fines de la invención también se denomina como un "producto bruto libre de sal", se purifica el producto bruto libre de sal, es decir, se procesa para recuperar el producto final utilizando métodos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el agua, el éter de glicol y los compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición, como el butanal, se pueden eliminar del producto bruto libre de sal por cualquier medio adecuado que incluya, por ejemplo, destilación, agotamiento al vacío con un gas inerte, tal como nitrógeno, o una combinación de los mismos para producir un producto final de éter-éster de glicol como producto de cabeza. Ventajosamente, la temperatura máxima de agotamiento es inferior a 170°C para minimizar la formación de cuerpos coloreados y olorosos. En una realización de la invención, el producto bruto libre de sal se separa al vacío y luego se destila. Las condiciones empleadas se pueden determinar fácilmente por los expertos en la técnica, dependiendo del producto que se esté produciendo.

Se puede emplear una etapa de filtrado opcional según sea necesario para eliminar las sales sólidas de la fase líquida. Esta etapa de filtrado se puede realizar según se desee en diversos puntos en el procedimiento, como es conocido por los expertos en la técnica. En una realización de la invención, el procedimiento se lleva a cabo sin una etapa de filtrado.

En una realización particularmente preferida de la invención, el procedimiento es un procedimiento para la producción de n-butil éter benzoato de etilenglicol. Esta realización incluye las siguientes etapas:

(1) Hacer reaccionar n-butil éter de etilenglicol y ácido benzoico en presencia de una cantidad catalítica de ácido fosfórico, con la eliminación del subproducto agua por destilación azeotrópica para formar un primer producto bruto. Para minimizar la pérdida de reactantes durante la etapa de reacción, las condiciones de temperatura y presión en el sistema son tales que la temperatura de la mezcla de reacción es más baja que su punto de ebullición.

(2) Enfriar el primer producto no neutralizado a 80°C o inferior.

(3) Neutralizar el catalizador de ácido fosfórico y al menos algo de ácido benzoico, añadiendo carbonato de sodio acuoso para producir una mezcla de producto bruto neutralizado.

(4) Extraer las sales, tal como el fosfato de sodio y las sales de los subproductos orgánicos, de la mezcla del producto bruto neutralizado, seguido de la separación de fases y decantar para recuperar la fase orgánica.

(5) Purificar la fase orgánica. Esto implica eliminar el agua residual, el n-butil éter de etilenglicol y las sustancias orgánicas más ligeras, es decir, de punto de ebullición más bajo, tal como el butanal, al vacío utilizando calentamiento con gas inerte de agotamiento, por ejemplo, con nitrógeno. Se destila después el material resultante en el recipiente de reacción a una presión inferior para obtener un producto final de cabeza.

Por lo tanto, en una realización de la invención, el procedimiento es un procedimiento para la producción de n-butil éter benzoato de etilenglicol, comprendiendo el procedimiento:

(1) mezclar n-butil éter de etilenglicol, ácido benzoico y una cantidad catalítica de ácido fosfórico para formar una mezcla de reacción, y hacer reaccionar el n-butil éter de etilenglicol con el ácido benzoico con la eliminación del subproducto agua mediante destilación azeotrópica para formar un primer producto bruto, con la condición de que la temperatura de la mezcla de reacción sea inferior a su punto de ebullición;

(2) enfriar el primer producto bruto a 80°C o inferior;

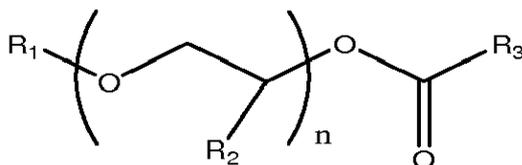
(3) neutralizar el catalizador de ácido fosfórico, y al menos algo de ácido benzoico, añadiendo carbonato de sodio acuoso para producir una mezcla de producto bruto neutralizado que consta de sales;

(4) extraer las sales, tal como el fosfato de sodio y las sales de los subproductos orgánicos de la mezcla del producto bruto neutralizado, seguido de la separación de fases y decantar para recuperar la fase orgánica; y

5 (5) purificar la fase orgánica eliminando el agua residual, el n-butil éter de etilenglicol y las sustancias orgánicas más ligeras, es decir, el butanal y otros de punto de ebullición más bajo, al vacío utilizando calentamiento con gas inerte de agotamiento, por ejemplo, con nitrógeno. Se puede destilar después el material resultante en el recipiente de reacción a una presión inferior para obtener un producto final de cabeza.

10 El catalizador, y diversos aspectos de las condiciones específicas y la secuencia de las etapas son importantes para obtener un material de bajo color y sin olor con buen rendimiento del material de alimentación. Por ejemplo, la desviación de la condición de temperatura/presión mencionada en la etapa (1) conduce a un mayor potencial para la formación de impurezas indeseables en el producto. Hacer la etapa (5) antes de la neutralización puede conducir también a la formación de impurezas en el material. En ausencia de la etapa de extracción (4), el producto final puede contener subproductos intermedios adicionales, en particular, sales residuales, ácido benzoico y productos de oxidación del butanal.

15 El producto éter-éster de glicol del procedimiento se describe mediante la fórmula II:



20 donde R₁ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, fenilo o bencilo, R₂ es o hidrógeno, metilo o etilo, R₃ es fenilo, y n=1 a 3. Algunos ejemplos de éter-ésteres de glicol descritos por esta fórmula incluyen n-butil éter benzoato de etilenglicol, fenil éter benzoato de dietilenglicol, metil éter benzoato de tripopilenglicol y n-butil éter benzoato de tripopilenglicol.

En una realización de la invención, el producto final contiene menos del 1% de compuestos orgánicos volátiles, tal como se define por el decreto ley francés 321/2011. En una realización de la invención, el color del producto es menor que APHA 25, medido por ASTM D1209.

Realizaciones específicas de la invención.

25 El siguiente ejemplo se proporciona para ilustrar la invención y no se debe interpretar como limitante de su alcance. Todas las presiones son absolutas, no calibradas, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1: Preparación de N-Butil Éter Benzoato de Etilenglicol (BUCSB, Butyl Cellosolve Benzoate)

30 Se utiliza un reactor de acero inoxidable 316 de 37,85 litros (10 galones), tasado para 5,27 Mpa (750 psig), equipado con un agitador/impulsor de velocidad variable, un rociador de nitrógeno, un filtro de cartucho y un cabezal de tubería de uso múltiple. El cuerpo del reactor está forrado y la cabeza del reactor se rastrea para proporcionar medios para calentar y enfriar con el fluido de transferencia de calor de la marca SYL THERM 800, que está disponible de The Dow Chemical Company. El reactor está conectado a una columna de relleno encamisada de acero inoxidable de 1,52m (5 pies) x 0,10m (4 pulgadas) con 1,52m (5 pies) de empaquetamiento estructurado de la marca Goodloe. La columna está equipada con un intercambiador de calor de cabeza de 2 pasos de acero inoxidable 316 con una superficie total de 2,32m (25 pies) cuadrados como un condensador, que está conectado a un recipiente de recepción y a un sistema de vacío. La cabeza del reactor se hace funcionar a temperatura reducida en relación con la camisa del reactor para minimizar las reacciones de degradación. Para la reacción, la cabeza del reactor rastreada y la camisa de la columna se hacen funcionar a la misma temperatura de 95°C. Esto se selecciona para minimizar la pérdida de reactantes en la cabeza. El reactor y el equipo periférico se hacen funcionar con una unidad de control de proceso.

40 Se cargan en el reactor los siguientes materiales, en kgs: 12,5 de ácido benzoico, 15,2 de n-butil éter de etilenglicol de la marca Butil CELLOSOLVE (disponible de The Dow Chemical Company), 0,2 de ácido fosfórico al 85% (disolución acuosa). La mezcla contiene una relación molar de 1,25 de Butil CELLOSOLVE (BUCS) a ácido benzoico y 2% mol de ácido fosfórico basado en ácido benzoico.

45 Las etapas de reacción y destilación simultánea se realizan como sigue: se mezclan bien los materiales iniciales a 120 rpm utilizando el agitador/impulsor incorporado. El butanal inicial, aportado por la concentración de BUCS, en la mezcla de reacción es aproximadamente 310 ppm. La presión inicial en el reactor es de 377 kPa (40 psia), que se reduce a 83,3 kPa (625 mmHg) a una velocidad diseñada para permanecer por encima del punto de burbuja de la mezcla de reacción. El reactor se calienta hasta 210°C y se mantiene a esa temperatura durante aprox. 6 horas para permitir que proceda la reacción. La presión se reduce después a 66,7 kPa (500 mmHg), que está por debajo del punto de burbuja, para eliminar el azeótropo de la columna de vapor. Se aplica reflujo a la columna para permitir que el azeótropo BUCS-

agua pase al condensador y minimizar el exceso de BUCS de la destilación. El agotamiento de nitrógeno se lleva a cabo mientras la reacción transcurre para ayudar a la eliminación del butanal del reactor.

5 El desarrollo y la velocidad de la reacción de esterificación entre BUCS y ácido benzoico se monitorizan mediante el destilado recuperado, la velocidad del destilado de cabeza de la columna y mediante el análisis de cromatografía de gases (CG) de muestras de la cabeza y del reactor. Al final de la etapa de reacción, cuando la masa de destilado de cabeza recuperada se aproxima al objetivo esperado, la velocidad de flujo del destilado se aproxima a cero, y los análisis de CG muestran que se convierte la mayoría del ácido benzoico, el reactor se presuriza con nitrógeno a 101,3 kPa (760 mmHg) y se enfría a 80°C. Los contenidos del reactor son analizados por CG. No se detecta butanal; el límite de detección de butanal es $\leq 0,3$ ppm. El contenido del reactor contiene 2,59% en peso de ácido benzoico, 8,54% en peso de BUCS y 85,94% en peso de BUCSB como se determina por CG, con una precisión analítica de +/- el 5%.

10 El análisis de CG se realiza utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 equipado con detectores de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detectors) y de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detectors), y un autoinyector Hewlett-Packard 7673 con una bandeja de 100 muestras. El instrumento está unido a un Hewlett-Packard ChemStation que comprende un ordenador IBM con el software HP62070AA. Los componentes de la reacción se analizan en una columna capilar phenomenex ZB-5 de 15m x 0,32mm de DI x 1,0 μ m película utilizando una presión constante en la columna de helio de 149,6 kPa (7 psig).

Se calcula la cantidad en peso de carbonato de sodio necesario para la neutralización, y esa cantidad se añade al reactor como una disolución acuosa al 10% en peso. La cantidad de carbonato de sodio para la neutralización se determina utilizando la fórmula:

$$20 \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (kg)} = (2,35 \times \text{moles de H}_3\text{PO}_4) + (\text{moles residuales de ácido benzoico})$$

La adición de la disolución desencadena la separación de fases. La fase acuosa constituye aproximadamente el 25% del líquido en el reactor. Los contenidos del reactor se agitan durante 1 hora antes de decantar la capa inferior (acuosa).

25 La etapa final de destilación se realiza en 2 partes. En la primera parte, se calienta el reactor a 145°C y la presión se ajusta a aprox. 30 kPa (225 mmHg) con descarga completa y purga de nitrógeno para eliminar el agua y el BUCS sin reaccionar. La temperatura se eleva más tarde a 150°C y la presión del reactor se ajusta a 1,33 kPa (10 mmHg) con una ligera purga de nitrógeno para eliminar el resto de BUCS. Después se enfría el producto n-butil éter benzoato de etilenglicol (BUCSB) y se drena del reactor a través de un filtro de cartucho en un recipiente de almacenamiento.

30 Para la 2ª parte de la destilación final, el producto de las 2 series del procedimiento precedente se combinan (un total de 23,65 kg) y se cargan en el reactor con presión de nitrógeno. Se reduce la presión de la columna a 0,667 kPa (5 mmHg), la presión del reactor a aprox. 3,99 kPa (30 mmHg), y la temperatura del fluido de transferencia de calor del reactor se ajusta a 210°C. La temperatura resultante de la mezcla de reacción (fondo) es aprox. 180-185°C. Se observa una temperatura de cabeza de 145-150°C a aprox. 0,667 kPa (5 mmHg), lo que es coherente con el punto de ebullición del n-butil éter benzoato de etilenglicol. El contenido de butanal del producto final BUCSB está por debajo del límite de detección de CG de 0,3 ppm. El producto de cabeza destilado contiene 100,5% en peso de BUCSB como se determina por CG. El producto BUCSB es visualmente incoloro (color APHA de 5,9), cumple el criterio de nulo nivel de COV por el decreto ley francés 3231/2011 y es sin olor.

Experimento comparativo 2: Preparación de BUCSB con catalizador de ácido sulfúrico (no es una realización de la invención)

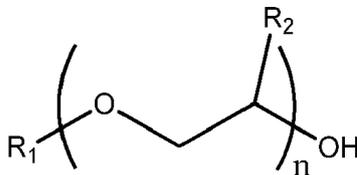
40 Se utiliza un reactor de vidrio de 22 litros. El reactor está equipado con un alojamiento de termopar, una gran barra de agitación magnética de teflón y una manta calefactora conectada a un controlador de temperatura equipado con termopares de control y de límite alto. La manta calefactora tiene un agitador magnético incorporado. El reactor tiene varias juntas de vidrio hembra cónicas de varios tamaños que si no se requieren para la reacción se tapan con tapones de vidrio. Unido a una junta central 55/50 hay un aparato de destilación de disolvente Airfree® de Chemglass® (# AF-0720) que se modifica con un tubo de vapor de 2,54cm (1 pulgada) para facilitar el flujo de disolvente de vuelta al interior del reactor. Esta unidad tiene un condensador incorporado y actúa como una trampa Dean-Stark para separar el agua del disolvente azeotrópico. Un embudo de adición con un brazo equalizador de presión que contiene un peso conocido de heptano está unido a la parte superior de la unidad Airfree. Se coloca en la parte superior del embudo de adición un adaptador de nitrógeno, que está conectado en T a un burbujeador y que está conectado con un tubo Tygon® a una línea de nitrógeno de 115,1 kPa (2psig). El aparato completo se sujeta con una abrazadera firmemente al entramado de una gran campana extractora de humos y se coloca dentro de bandejas grandes que sirven como contenedores secundarios.

55 Se cargan en el reactor los siguientes materiales, en kgs: 8,22 de ácido benzoico, 8,36 de BUCS, 0,07 de ácido sulfúrico concentrado y 1,88 de heptano. La relación molar en la mezcla de reacción de BUCS a ácido benzoico es 1,1:1 y la mezcla contiene 1,1% en moles de ácido sulfúrico basado en ácido benzoico. El butanal inicial, aportado por la concentración de BUCS, en la mezcla de reacción es aproximadamente 310 ppm.

- 5 Se cargan en el reactor el ácido benzoico, el BUCS, el ácido sulfúrico y 0,89kg de heptano. La mezcla de reacción se agita y se calienta gradualmente para establecer un reflujo constante de heptano a través de la trampa donde se recoge el agua de esterificación. El agua y el heptano comienzan a destilar a aproximadamente 99-103°C y a una temperatura del recipiente de aproximadamente 130°C. A medida que se elimina el agua, se añade a la mezcla de reacción el resto del heptano (0,99 kg) del embudo para mantener la mezcla de reacción a reflujo a una temperatura máxima de 150°C. La reacción continúa hasta que la cantidad total de agua eliminada indica que la reacción está esencialmente completa (15 horas). La fase acuosa equivale a 1,3 kg, que incluye algo de BUCS que codestila como parte de un azeótropo BUCS-agua. Se recupera de la trampa un total de 0,5 kg de heptano.
- 10 El reactor se enfría y se valora la acidez total de la mezcla de reacción. Se añade un exceso del 30% en peso de NaOH acuoso al 20% a la mezcla para neutralizar todos los equivalentes ácidos del ácido sulfúrico y algo del ácido benzoico residual. La mezcla de reacción se agita durante aproximadamente 1 hora antes de verificar la neutralización del ácido sulfúrico con otra valoración de la muestra. La mezcla de producto bruto neutralizado de color amarillo parduzco se bombea después fuera del reactor a un tambor tarado de polietileno de 208,20 litros (55 galones). Se repite el procedimiento anterior, y se utiliza el tambor para recoger la mezcla neutralizada de varias cargas.
- 15 Se carga un total de 31,38 kg de mezcla de producto bruto neutralizado desde el tambor al reactor de 37,85 litros (10 galones) del Ejemplo 1. La mezcla se neutraliza y se extrae con carbonato de sodio al 10% como se describe en el Ejemplo 1 para neutralizar todo el ácido residual. Después de agitar durante una hora, se decanta la capa inferior.
- 20 El reactor se calienta a 170°C a una presión del reactor de aprox. 6,67 kPa (50 mmHg) con descarga completa y purga de nitrógeno para eliminar el agua, el heptano y el BUCS. El contenido inicial de butanal es aproximadamente 2 ppm. Después de eliminar estos componentes ligeros, la presión de la columna de cabeza se reduce a 0,667 kPa (5 mmHg) y la presión del reactor a aprox. 4,0 kPa (30 mmHg). La temperatura resultante de los contenidos del reactor (fondo) es aprox. 180-185°C. Se observa una temperatura de cabeza de 145-150°C a aprox. 0,667 kPa (5 mmHg), lo que es coherente con el punto de ebullición de BUCSB. No se utiliza purga de nitrógeno. El contenido de butanal del producto destilado, medido a medida que se desarrolla la destilación, es de 17,2 ppm al inicio y de 54,9 ppm al final, lo que muestra que no se puede eliminar el butanal del producto con las mismas condiciones de destilación utilizadas para el BUCSB producido con ácido fosfórico, y de hecho el butanal parece formarse durante la destilación. El color APHA del producto final es 5,9. El producto BUCSB cumple el criterio de nulo nivel de COV por el decreto ley francés 3231/2011, pero tiene un olor indeseable, haciéndolo así inadecuado para uso en pinturas.
- 25
- 30 Estos experimentos ilustran la importancia del catalizador de ácido fosfórico. No se obtiene BUCSB sin butanal y sin olor, incluso en productos destilados, cuando el catalizador es ácido sulfúrico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un éter-éster de glicol, comprendiendo el procedimiento (a) poner en contacto en una zona de reacción ácido benzoico y/o anhídrido de ácido benzoico con una alimentación de éter de glicol, en donde la alimentación de éter de glicol comprende un éter de glicol representado por la Fórmula I:



5 donde R_1 es un grupo alquilo C_1 - C_{10} , fenilo o bencilo, R_2 es H, metilo o etilo, y n es de 1 a 3 y una cantidad catalítica de ácido fosfórico, para formar una mezcla de reacción, en condiciones de reacción suficientes para producir un producto de éter-éster de glicol y agua, en donde la alimentación comprende un éter de glicol y butanal, y en donde el agua y el butanal se vaporizan al menos parcialmente en la zona de reacción y se hacen pasar a una zona de separación donde el agua y el butanal se eliminan sustancialmente de la zona de separación, proporcionando así un primer producto bruto que comprende el éter-éster de glicol, y en donde el procedimiento se hace funcionar en condiciones de temperatura y presión tales que esencialmente ningún éter de glicol abandona la zona de separación, aparte de como un componente de un azeótropo en donde la temperatura en la parte superior de la zona de separación en la etapa (a) es, como máximo, el punto de ebullición del azeótropo y en donde el azeótropo está formado por agua y el éter de glicol.

10 2. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende además (b) poner en contacto el primer producto bruto con un material alcalino para producir una mezcla de producto bruto neutralizado que comprende una fase orgánica y una fase acuosa, comprendiendo la mezcla de producto bruto neutralizado un producto de éter-éster de glicol y al menos una sal, y en donde el contacto se lleva a cabo en condiciones suficientes para extraer la al menos una sal en la fase acuosa.

15 3. El procedimiento de la reivindicación 2 que comprende además (c) permitir que la mezcla de producto bruto neutralizado se separe en una fase acuosa que contiene sal y una fase orgánica, y recuperar la fase orgánica.

20 4. El procedimiento de la reivindicación 3 que comprende además (d) purificar la fase orgánica eliminando el agua residual, el éter de glicol y sustancias orgánicas más ligeras, es decir, de punto de ebullición más bajo al vacío utilizando calentamiento, opcionalmente con gas inerte de agotamiento, para obtener un producto final éter-éster de glicol como un producto de cabeza.

25 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura máxima en la zona de separación en la etapa (a) es menor que el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

30 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 que comprende además añadir agua, y opcionalmente un auxiliar de extracción en la etapa (b) al primer producto bruto.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 en donde, en la etapa (c), recuperar la fase orgánica comprende decantar para eliminar la fase acuosa que contiene sal.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el producto de éter-éster de glicol tiene un color menor que APHA 25.

35 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el producto de éter-éster de glicol tiene un contenido de butanal menor que 5 ppm.

10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el producto de éter-éster de glicol tiene un contenido de butanol menor que 1 ppm.

40 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el producto de éter-éster de glicol tiene un contenido de butanol menor que 0,3 ppm.

12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la zona de separación comprende una columna de destilación y la columna de destilación se hace funcionar utilizando un esquema de control del proceso que incluye controlar la temperatura en la parte superior de la columna.

45 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la alimentación de éter de glicol tiene un contenido de butanal desde 15 a 1000 ppm.

14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éter de glicol de la alimentación es n-butil éter de etilenglicol y el éster es n-butil éter benzoato de etilenglicol.