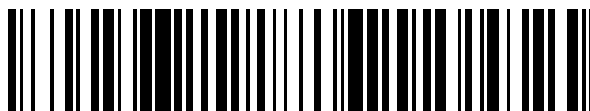


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 386**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2015 PCT/US2015/036388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15200088**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2015 E 15734760 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3160931**

54 Título: **Proceso para producir agentes coalescentes con contenidos bajos de COV**

30 Prioridad:

24.06.2014 US 201462016311 P

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

16.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRYCEK, GEORGE J.;
MERENOV, ANDREI S.;
DONATE, FELIPE A.;
DAUGS, EDWARD D.;
MAURER, JULIE L.;
WACHOWICZ, REBECCA J. y
TRUMBLE, JASON L.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 709 386 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir agentes coalescentes con contenidos bajos de COV

Antecedentes de la invención

La invención se refiere a un proceso para preparar ésteres de éter de glicol con bajo contenido de COV.

5 Se añaden agentes coalescentes a las pinturas de base acuosa (es decir, pinturas de látex) para permitir la formación de un polímero continuo o de una lámina aglutinante a medida que el agua se evapora del sistema. Si no se añadiesen estos agentes coalescentes, sería poco probable que las esferas de polímeros de látex se suavizasen y deformasen, lo que constituye un requisito para la formación de la lámina. Como consecuencia, el polímero no puede actuar como aglutinante para los pigmentos de la pintura y no se puede producir la adhesión al sustrato (por ejemplo, a la membrana interior o exterior). Durante muchos años, los agentes coalescentes han consistido en disolventes volátiles, tales como monoisoburato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, disponibles en el mercado en Eastman bajo el nombre comercial de TEXANOL.

10 Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) contribuyen a la producción de ozono, uno de los principales componentes de los humos tóxicos. En los Estados Unidos, la normativa sobre emisiones de COV, dictada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA en inglés) y aplicada a nivel estatal, establecen la concentración máxima de disolventes en pinturas y otros productos. En Europa, la Directiva 2004/42/CE relativa a Disolventes para Pinturas Decorativas define los límites de COV. El agua constituye un componente volátil en las pinturas de base acuosa, pero está exenta de la normativa de COV, ya que no contribuye a la formación de humos tóxicos. La legislación sobre COV se ha vuelto cada vez más restrictiva hasta el punto de que, actualmente, se precisan agentes coalescentes con contenidos nulos o bajos de COV con el fin de alcanzar su cumplimiento.

15 Hoy en día, en los Estados Unidos, se utiliza el Método 24 de EPA "Determinación de Contenido de Materias Volátiles, Contenido de Agua, Densidad, Sólidos en Volumen y Sólidos en Peso de Recubrimientos Superficiales" para determinar el contenido de COV de una pintura o sustancias, que incorpora varios métodos de ensayo de la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM). El contenido de materia volátil se determina utilizando un horno a 110°C. Se considera COV cualquier sustancia, distinta de agua, acetona y otra serie de compuestos exentos, que se evapora tras pasar una hora en ese horno. TEXANOL está clasificado como COV al 100% según este ensayo. El contenido de COV se expresa en gramos de COV / litro de formulación. En el caso de una sustancia pura, totalmente volátil, su contenido de COV equivale a su densidad a 25°C. El TEXANOL es volátil al 100% en este ensayo y presenta un contenido de COV de alrededor de 948 g/L. En el caso de sustancias que son parcialmente volátiles en las condiciones del ensayo, únicamente la parte volátil es considerada COV.

20 En la Unión Europea, se considera COV una sustancia que presenta un punto de ebullición por debajo de 250°C a 101.3 kPa (760 mmHg). Para que una sustancia no sea considerada COV, las nuevas normativas exigirán puntos de ebullición por encima de 280°C.

25 Los documentos de patente US 2012/0258249 y US 2012/0259049 muestran el uso de varios ésteres de éter de glicol como agentes coalescentes de COV y disolventes de limpieza, respectivamente, cero emisiones. En estas solicitudes de patentes se describen diversos métodos de preparación. Uno de estos métodos es la reacción de esterificación de Fischer, en la que un exceso estequiométrico de un agente reaccionante portador de un grupo hidroxilo (como, 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 agua obtenida como subproducto se separa mediante destilación azeotrópica. En "Unitized Experiments in Organic Chemistry", 3ª edición, por Brewster, VanderWerf y McEwen, págs 101-105 (1970), se muestra un ejemplo de esta síntesis. Otro método de preparación utiliza el cloruro (o dicloruro) de ácido en vez del ácido carboxílico como agente reaccionante. En este caso, se desprende gas de cloruro de hidrógeno en vez de agua durante la reacción. El cloruro de hidrógeno se atrapa por adición de una amina terciaria a la mezcla de la reacción o por medio de una trampa de agua ("Organic Syntheses, Tomo 3, p. 142 (1955)). Como se muestra en RD 1987276098 A, otro método de preparación conlleva la transesterificación de un éster de alquilo del ácido requerido con un éster de glicol en presencia de un catalizador adecuado como titanato de tetraisopropilo. Además, otro método de esterificación usa el anhídrido de ácido como agente reaccionante en combinación con la separación azeotrópica de agua en presencia de un agente de arrastre. El objetivo de este último método suele ser producir diésteres; véase, por ejemplo, el documento de patente CA 2,356,469.

30 Los procesos mencionados anteriormente suelen producir mezclas de reacción con olores y colores desagradables. El color suele aparecer debido a la descomposición de uno de los agentes reaccionantes. Los ésteres volátiles se pueden purificar por destilación. No obstante, resulta difícil purificar suficientemente los que presentan una baja volatilidad para obtener un producto que presente relativamente poco olor y color. Se puede usar un tratamiento complejo con carbón activado para mejorar el color y olor de un producto relativamente poco volátil. Resultaría extremadamente difícil llevar a cabo la destilación con el propósito de eliminar el color y olor a escala industrial para algunos ésteres o diésteres de éter de glicol, como el adipato del éter n-butílico del dipropilenglicol (Adipato DPnB), dados sus elevados puntos de ebullición, que suelen exceder los 450°C. El documento de patente WO 2010/079018 demuestra que los

productos de esterificación coloreados se producen cuando no se trata previamente el agente reaccionante alcohólico para eliminar las impurezas inductoras del color.

En la literatura se describen otros procesos para la preparación de ésteres de éter de glicol. El documento de patente EP 0711747B1 expone que los catalizadores ácido sulfúrico y ácido p-toluenosulfónico producen emisiones de color durante la síntesis de acetatos de éter de glicol mediante esterificación directa, es decir, la reacción de Fischer. Los productos se recuperan y purifican por destilación. El documento de patente CA 2,746,599 describe un proceso de esterificación directa, utilizando como agentes reaccionantes ácidos carboxílicos y dicarboxílicos, alcoholes C₄-C₁₃, monoéteres de de alquilén glicol y monoéteres de polialquilén glicoles, en presencia de un ácido de Lewis o un ácido de Bronsted como catalizador, a lo largo de un amplio intervalo de temperatura de reacción (160 - 270°C) y precisa una concentración mínima de alcohol de 30% en exceso sobre la cantidad estequiométrica. La patente notifica que las temperaturas más elevadas incrementan la formación de subproductos coloreados.

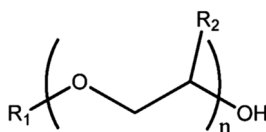
El documento de patente EP-A-2,508,572 describe ésteres de éter de glicol con contenidos nulos o bajos de COV y su uso como disolventes de limpieza y diluyentes de pintura.

Aranda y col., en *Catal. Lett.* (2008) 122: 20-25, dieron a conocer el uso de varios ácidos como catalizadores de transesterificación para ácidos grasos, tales como el aceite de palma, para producir biodiesel. Los mejores catalizadores fueron los ácidos metanosulfónico y sulfúrico, mientras que los ácidos tricloroacético y fosfórico funcionaron de manera deficiente.

Sería conveniente disponer de un proceso mejorado para la preparación de ésteres de éter de glicol con bajo contenido de COV que permitiese producir a gran escala los productos deseados, sin necesitar otros tratamientos, tales como el tratamiento con carbón para eliminar el color y olor desagradables.

Compendio de la invención

El proceso de la invención consiste en un procedimiento para preparar éster de éter de glicol, desarrollo que incluye el contacto, en una zona reactiva, entre un ácido mono- o dicarboxílico y/o ácido anhídrido y un éter de glicol con la Fórmula I siguiente:



donde R₁ es un grupo alquilo (C₁-C₈), fenilo o bencilo; R₂ consiste en H, metilo o etilo; y n = 1 a 4, en presencia de una cantidad catalítica de ácido fosfórico bajo condiciones de reacción suficientes para producir una mezcla de productos de reacción que comprende un producto de éster de éter de glicol y agua, donde el agua se vaporiza, al menos parcialmente, en la zona de la reacción y se transmite a una zona de separación en la que el agua se elimina considerablemente del proceso, y donde el proceso funciona bajo condiciones de temperatura y de presión de tal forma que, esencialmente, ningún éter de glicol saldrá de la zona de separación, menos como componente de un azeótropo, donde la temperatura en la parte superior de la zona de separación es como mucho el punto de ebullición del azeótropo, y donde el azeótropo está compuesto por agua y éter de glicol.

Resulta sorprendente que el proceso puede preparar disolventes de tipo ésteres de éter de glicol con contenido nulo o bajo de COV, tal y como determina la Directiva de Disolventes EU 2004/42/CE, y puede producir los disolventes mencionados con poco color.

Descripción detallada de la invención

El proceso de la invención emplea un ácido o anhídrido carboxílico, un éter de glicol y un catalizador de tipo ácido fosfórico.

Los utilizados aquí, "un/a", "El/la/los/las", "al menos uno/a" y "uno/a o más" se usan de manera indistinta. Los términos "comprende", "incluye" y las variaciones pertinentes no presentan ninguna restricción de significado en las partes donde aparecen dichos términos a lo largo de la descripción y solicitudes. Por tanto, por ejemplo, una composición acuosa que incluye partículas de "un" polímero hidrofóbico se puede interpretar como que la composición incluye partículas de "uno o más" polímeros hidrofóbicos.

Además, aquí, la enunciación de los intervalos numéricos mediante extremos incluye todos los números englobados en el intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5, etc.). A efectos de la invención presente, se debe entender, acorde con lo que cualquier experto en la materia comprendería, que la intención de un intervalo numérico consiste en contener y apoyar todos los subintervalos posibles incluidos en dicho intervalo. Por ejemplo, la intención del intervalo que va de 1 a 100 consiste en expresar desde 1.01 a 100, desde 1 a 99.99, desde 1.01 a 99.99, desde 40 a 60, desde 1 a 55, etc.

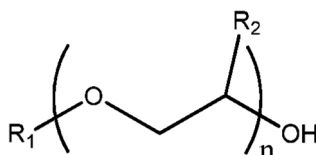
A menos que se especifique lo contrario, o que se encuentre implícito en el contexto, todas las partes y porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta solicitud.

A efectos de la invención presente, el término "punto de ebullición bajo" se refiere a materiales con puntos de ebullición por debajo del punto de ebullición del éster de éter de glicol de interés.

- 5 A efectos de la invención, el término "sistema de reacción" alude a un reactor o pluralidad de reactores. Si se utiliza una pluralidad de reactores, preferiblemente están conectados en serie.

El ácido o anhídrido carboxílico es alifático y contiene de 2 a 10, preferentemente de 2 a 7, átomos de carbono y, al menos 1, preferiblemente no más de 2, grupos carboxilo que pueden estar presentes, alternativamente, en forma de grupos anhídrido. Se prefieren los ácidos mono- o dicarboxílicos. Ejemplos de ácidos o anhídridos son: el ácido levulínico, ácido isopentanoico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido malónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido ciclohexano dicarboxílico, anhídrido maleico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácidos maleicos y fumáricos sustituidos, tales como ácido citracónico, ácido cloromaleico, ácido mesacónico, y ácidos succínicos sustituidos como el ácido itacónico. Se pueden utilizar mezclas de ácidos, mezclas de anhídridos o mezclas de ambos con cualquier combinación. También es posible usar anhídridos parciales.

- 15 El éter de glicol empleado se representa por la Fórmula I:



donde R₁ es un grupo alquilo (C₁-C₈), fenilo o bencilo; R₂ es H, metilo o etilo; y n = 1 a 4. En una realización de la invención, R₁ es un grupo alquilo (C₁-C₄). Ejemplos de éteres de glicol idóneos incluyen: éter n-butílico de etilenglicol, éter n-hexílico de etilenglicol, éter fenílico de dietilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol, éter fenílico de dipropilenglicol, éter n-butílico de tripropilenglicol, éter n-butílico de dipropilenglicol, éter n-propílico de dietilenglicol, éter n-butílico de dietilenglicol, éter n-hexílico de dietilenglicol, éter etílico de butilenglicol, éter propílico de butilenglicol, éter hexílico de butilenglicol y éter metílico de dibutilenglicol. Se pueden usar mezclas de éteres de glicol. En una realización de la invención, la razón en moles de éter de glicol a resto carbonilo del ácido o anhídrido carboxílico es de 1.05 a 1.25 en el sistema, a lo largo del transcurso de la reacción.

- 25 Es fácil disponer de ácido fosfórico en el mercado. El ácido fosfórico se emplea en cantidad catalítica. Ventajosamente la cantidad de ácido fosfórico es de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, preferiblemente de 4 a 8, por ciento en moles, basándose en los moles del ácido o anhídrido carboxílico. En una realización de la invención, el ácido fosfórico se usa en forma de disolución acuosa. El contenido de ácido fosfórico de la disolución no resulta especialmente crucial. En una realización de la invención, el ácido fosfórico se suministra como disolución acuosa de ácido fosfórico al 85%.

La invención es un procedimiento para preparar ésteres carboxílicos haciendo reaccionar un ácido carboxílico o un anhídrido carboxílico o una mezcla de ambos con un éter de glicol en un sistema de reacción que comprende al menos un reactor, siendo separada el agua por destilación en una zona de separación, como azeótropo de éter de glicol-agua y con vapor saliendo del líquido de la reacción, vapor que, posteriormente, se condensa al menos parcialmente, y una parte del condensado como mínimo retorna como reflujo a la zona de separación y/o sistema de reacción. El proceso es un procedimiento de esterificación que funciona bajo una serie de condiciones de reacción y de proceso, que permiten obtener productos de éster de éter de glicol en un tiempo de reacción relativamente corto y en un proceso de esterificación directo (es decir, reacción de Fischer), en gran cantidad, y relativamente libre de color y olor desagradable. En una realización de la invención, la zona de separación comprende una columna de destilación y dicha columna de destilación funciona utilizando un esquema de control del procedimiento que incluye un control de la temperatura en la parte superior de la columna.

En una realización de la invención, el proceso se lleva a cabo en un reactor provisto de una columna de destilación. La columna puede situarse fuera del reactor o, preferentemente, constituir una columna montada sobre el reactor. Resulta beneficioso que la columna esté equipada con o conectada a un condensador. A medida que la destilación reactiva continúa, el agua como subproducto de la reacción forma un azeótropo con el éter de glicol. Resulta una gran ventaja que el reactor y la columna funcionen bajo condiciones de temperatura, presión y de coeficiente de reflujo tales que, sustancialmente, sólo el azeótropo consiga salir en gran medida del compartimento superior de la columna. De esta manera, ningún agente reaccionante de éter de glicol sale prácticamente de la columna, salvo como componente del azeótropo. El vapor de agua se retira del reactor formando parte del azeótropo. El vapor se condensa y parte del condensado vuelve como reflujo a la columna. La temperatura del condensado y los requisitos de balance energético del sistema determinan la cantidad de condensado que vuelve. En una realización de la invención, se controla la actividad de la columna observando la temperatura en la parte superior de la columna. También se puede observar la temperatura en otras partes de la columna, tal y como reconocen los expertos en la materia. En una realización de la

invención, la temperatura máxima de la zona de separación es menor que el punto de ebullición del éter de glicol en estado puro. En una realización de la invención, se realiza el proceso prácticamente en ausencia de oxígeno.

En una realización de la invención, las condiciones de temperatura y de presión del sistema son tales que la temperatura de la mezcla de reacción es menor que su punto de ebullición. Resulta ventajoso que el proceso emplee una temperatura de reacción que oscila entre 170 y 210°C, es decir, la temperatura media del líquido de la zona de reacción se sitúa ventajosamente en este intervalo. La presión de la reacción se relaciona, tal y como reconocen los expertos en la materia, con la temperatura de la reacción y con la magnitud en la que se ha completado la reacción. En varias realizaciones de la invención, la presión de la reacción puede ser de 10 a 2500 mmHg absolutos (desde 1.3 kPa hasta 333 kPa), o desde 50 mmHg (6.7 kPa) hasta 760 mmHg absolutos (101 kPa).

En una realización de la invención, a medida que continúa la reacción, el agua como subproducto se retira a través de la columna y el producto de interés se concentra en el reactor. Se puede observar en qué medida se ha completado la reacción mediante el registro de la cantidad de agua producida, o por medio de otros métodos conocidos por los expertos en la materia.

Se pueden introducir los materiales de partida y el catalizador en el reactor en cualquier orden adecuado como, por ejemplo, de manera simultánea o de otro modo, cuando se lleva a cabo el proceso por lotes. Se puede introducir el catalizador de forma pura o como disolución, preferiblemente como disolución en agua o uno de los materiales de partida, en cualquier momento adecuado del proceso.

En el caso de un proceso continuo, se alimentan corrientes de materiales de partida y de catalizador en el reactor o, cuando se utiliza una cascada de reactores, preferiblemente en el primer reactor de la cascada. El volumen de los reactores y el caudal de los materiales de partida determinan el tiempo de permanencia en el reactor o reactores individuales.

Se puede efectuar la reacción en cualquier equipo, utilizando cualquier material de construcción, tal y como reconocen los expertos en la materia.

En una realización de la invención, al final de la reacción, ventajosamente la mezcla del producto de reacción se neutraliza, la sal o las sales resultantes se extraen, y el producto se recupera. En una realización de la invención, al final de la reacción, un material alcalino se pone en contacto con la mezcla del producto de reacción, bajo condiciones suficientes como para neutralizar la mayoría de los ácidos allí contenidos formando, por consiguiente, una mezcla de producto neutralizada, que incluye un producto de éster de éter de glicol y como mínimo una sal. Por ejemplo, se puede neutralizar el catalizador y el ácido carboxílico remanente utilizando material alcalino. En una realización de la invención, se neutraliza todo el catalizador, es decir, al menos el primer átomo de hidrógeno del catalizador de ácido fosfórico se reemplaza por una parte de la molécula del material alcalino y se neutraliza una parte como mínimo del ácido carboxílico remanente que no ha reaccionado. En una realización de la invención, al final de la reacción, la mezcla del producto de reacción se enfría al menos parcialmente antes de y/o durante la neutralización.

El material alcalino se utiliza ventajosamente en cantidad suficiente para neutralizar el catalizador ácido. Los expertos en la materia pueden determinar fácilmente la cantidad de material alcalino necesaria. Ejemplos de materiales alcalinos son: alcóxidos de éter de glicol; compuestos formados por metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como NaOH, MgOH, CaOH, KOH, carbonato sódico y bicarbonato sódico; sólidos alcalinos como alúmina alcalina y resinas de intercambio de iones en un medio alcalino y similares. Se pueden añadir materiales alcalinos solubles como solución como, por ejemplo, como solución acuosa. Se pueden emplear mezclas de materiales alcalinos. Se piensa, sin estar sujetos a ninguna teoría que, si se neutraliza la mezcla del producto de reacción, antes de separar el éter de glicol remanente, resulta de utilidad para formar un producto con poco color.

En una realización de la invención, el proceso comprende también la extracción de una o más sales formadas durante la neutralización. Esto se cumple favorablemente permitiendo que las sales migren a la fase acuosa de la mezcla multifásica que se forma cuando se introduce el material alcalino en la mezcla del producto de reacción. La etapa de extracción se lleva a cabo con el objetivo de separar de la mezcla las sales que se producen por medio de la etapa de neutralización. La etapa de extracción puede ayudar a la eliminación del color del producto. La extracción puede incluir de manera optativa la adición de un disolvente adicional como, por ejemplo, agua y/o un adyuvante de extracción, a la mezcla del producto de reacción y/o a la mezcla del producto bruto neutralizado para facilitar la extracción de las sales.

El coadyuvante opcional de extracción es un material soluble en agua que presenta al menos una de las funciones siguientes: romper las posibles emulsiones; mejorar la separación entre las capas acuosa y orgánica; y/o mejorar la extracción de sales en la fase acuosa. Los expertos en la materia pueden determinar fácilmente la proporción de adyuvante de extracción que se puede emplear. En una realización de la invención, se emplean de 0.1 a 10 partes en peso de adyuvante de extracción por cada 100 fracciones de peso de la mezcla de producto neutralizado. Ejemplos de ayudas adecuadas a la extracción, que están constituidas por especies orgánicas miscibles en agua, son: cetonas, tales como acetona; y alcoholes, tales como isopropanol y n-propanol. Se pueden emplear mezclas de adyuvantes de extracción.

Se pueden llevar a cabo la neutralización y la extracción de manera simultánea o secuencial. Si se realizan de forma

secuencial, realizando primero la neutralización y posteriormente la extracción, tal y como reconocen los expertos en la materia, es probable que se produzca algo de extracción durante la neutralización. Por lo tanto, con independencia de si se añade el adyuvante de extracción al inicio de la neutralización o cuando se haya completado la neutralización, tanto la neutralización como la extracción se producen simultáneamente hasta cierto punto. A efectos de esta invención, el término "simultáneamente", cuando se utiliza junto con la reacción de neutralización y la extracción del producto de reacción, significa que tanto la reacción de extracción como la neutralización se producen a la vez en algún momento. Tal y como reconocen los expertos en la materia, al inicio de la reacción de neutralización, se producirá poca o casi ninguna extracción. La velocidad de la extracción aumentará a medida que se encuentren disponibles más sales en la mezcla del producto bruto neutralizado. De este modo, en la práctica, una vez que se forme sal como resultado de la neutralización, es probable que se produzca cierta extracción, tal y como reconocen los expertos en la materia. En una realización de la invención, el procedimiento comporta también una etapa de neutralización/extracción en la que la mezcla del producto de reacción se pone en contacto con un material alcalino, para formar una mezcla de producto neutralizado, que comprende una fase orgánica y una fase acuosa, comprendiendo la mezcla del producto neutralizado un producto de éster de éter de glicol y como mínimo una sal, y en donde el contacto se lleva a cabo bajo condiciones suficientes para extraer al menos una sal en la fase acuosa.

En varias realizaciones de la invención, el proceso comprende añadir agua y opcionalmente un adyuvante de extracción a la mezcla del producto de reacción y/o a la mezcla del producto neutralizado para extraer la(s) sal(es) formada(s) durante la neutralización y permitir la separación de las fases, recuperando después la fase orgánica que comprende el producto neutralizado. Se puede lograr la recuperación de la fase orgánica por medio de la separación de la fase orgánica o de la fase acuosa de la otra fase. Por ejemplo, la fase orgánica se puede separar de la fase acuosa por decantación para conseguir un producto bruto. La fase orgánica se guarda para otros procesos adicionales. La fase acuosa que contiene sal(es) se puede descartar o se puede tratar para recuperar su contenido, conforme a los métodos que conocen los expertos en la materia.

La fase orgánica que contiene producto se procesa para recuperar dicho producto, utilizando métodos conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, el agua, el éter de glicol y compuestos orgánicos con bajo punto de ebullición se pueden separar de la fase orgánica de cualquier forma como, por ejemplo, destilación y/o desorción al vacío con un gas inerte como, por ejemplo, el nitrógeno, para obtener un producto purificado. Ventajosamente la temperatura máxima de desorción se sitúa preferentemente por debajo de 170°C para minimizar la formación de estructuras de color. En una realización de la invención, el producto bruto libre de sal(es) se desorbe al vacío y a continuación se destila. Los expertos en la materia pueden determinar fácilmente las condiciones utilizadas, dependiendo del producto que se esté formando.

En una realización de la invención, la fase orgánica se somete a desorción para separar el agua y los compuestos orgánicos con bajos puntos de ebullición para lograr un producto de éster de éter de glicol con poco color y contenido bajo de COV, sin que se necesite la etapa de destilación final, donde el producto se recupera en la parte superior. Esto resulta sorprendente, ya que cabría esperar que fuese necesario llevar a cabo la destilación para obtener el producto en la parte superior, con el objetivo de conseguir tal producto con poco color. Por tanto, en una realización de la invención, el proceso se realiza de tal forma que el producto se recupera como producto de fondo.

En una realización de la invención, se utiliza una fase de filtración adicional tras la desorción para retirar las sales sólidas de la fase líquida. Se puede llevar a cabo la etapa de filtración de cualquier manera conveniente en varios puntos del proceso, tal y como conocen los expertos en la materia. En algunos casos también es posible, tal y como reconocen los expertos en la materia, evitar la formación de sales sólidas y, en ese caso, no se precisa filtración.

En una realización especialmente interesante de la invención, el proceso es un procedimiento para producir adipato de DPnB. Esta realización incluye las etapas siguientes:

(1) Hacer reaccionar el éter n-butílico del dipropilenglicol (DPnB) y ácido adípico en presencia de una cantidad catalítica de ácido fosfórico, separando el subproducto agua por medio de destilación azeotrópica. Para lograr minimizar la formación de color durante la fase de reacción, las condiciones de temperatura y de presión son tales que la temperatura de la mezcla de la reacción es menor que su punto de ebullición.

(2) Enfriar la mezcla del producto de reacción hasta 80°C o menos.

(3) Neutralizar el catalizador de ácido fosfórico añadiendo hidróxido de sodio acuoso o cualquier otra base adecuada para la mezcla del producto de reacción, para producir una mezcla de producto neutralizado constituida por sales.

(4) Extraer las sales, tales como fosfato sódico, cuando se utiliza NaOH o cualquier otra base que contiene sodio para neutralizar, de la mezcla de reacción neutralizada, con una combinación de agua e isopropanol con lo que se consigue eliminar, de esta forma, sales tales como, por ejemplo, sales de subproductos orgánicos. En una realización de la invención, la cantidad de isopropanol utilizado es de alrededor del 1% por peso en base a la masa de reacción al final de la reacción.

(5) Permitir que la fase orgánica y la fase acuosa, formadas en las etapas (3) y/o (4), se separen y se recupere la fase orgánica.

(6) Purificar la fase orgánica. Esto implica eliminar el agua remanente, DPnB y los compuestos orgánicos más ligeros, es decir, con un punto de ebullición más bajo que el del éster producto, al vacío utilizando calor, mediante desorción con gas inerte como, por ejemplo, con nitrógeno. Es preferible que la temperatura de separación máxima se sitúe por debajo de 170°C, para lograr minimizar la formación de estructuras de color.

(7) De manera opcional se separan por filtración los sólidos remanentes del producto deseado.

En una realización de la invención, tras la reacción en la que el éter de glicol es el éter n-butilico del propilenglicol (DPnB) y el ácido carboxílico es el ácido adípico, el proceso incluye también:

a) poner en contacto la mezcla del producto de reacción con NaOH y, opcionalmente, con un adyuvante de extracción, preferiblemente isopropanol, para producir una mezcla de producto neutralizado que comprende una fase orgánica y una fase acuosa, comprendiendo la mezcla del producto neutralizado el producto de adipato de DPnB y como mínimo una sal y donde se lleva a cabo el contacto, bajo condiciones suficientes como para extraer una sal como mínimo de la fase acuosa,

b) permitir que se separe la fase orgánica de la fase acuosa, recuperando entonces la fase orgánica,

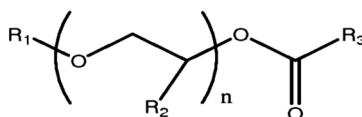
c) purificar la fase orgánica separando el agua remanente, el DPnB y los compuestos orgánicos más ligeros, es decir, con un punto de ebullición menor que el del producto adipato de DPnB, al vacío utilizando calor y, opcionalmente, mediante desorción con gas inerte,

d) opcionalmente, separar por filtración los sólidos remanentes del producto.

Algunos aspectos de las condiciones específicas y de la secuencia de etapas son importantes para obtener material sin color con buen rendimiento a partir del material de partida. Por ejemplo, la desviación de la condición de temperatura/presión mencionada en la etapa (1) conduce a una pérdida excesiva de DPnB y a la formación de color en el producto. Llevar a cabo la etapa (5), antes de neutralizar, implica también que se desarrolle color en el material. Si no se realiza la etapa (4) de extracción, el producto final puede contener por subproductos intermediarios adicionales, sobre todo monoésteres de ácido adípico y compuestos que contienen olefinas. Esto puede derivar en una volatilidad adicional del producto formado, es decir, contenido de COV, y disminuir su eficacia como adyuvante coalescente con bajo contenido de COV.

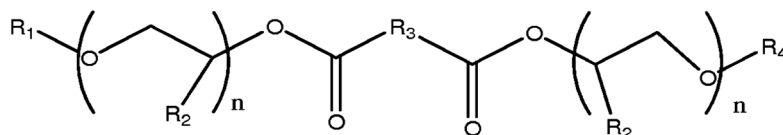
Las Fórmulas II y III representan el producto del éster de éter de glicol del proceso.

Fórmula II



donde R₁ es un grupo alquilo (C₁-C₈), fenilo o bencilo; R₂ es hidrógeno, metilo o etilo; R₃ es un grupo alquilo (C₄-C₇) o un grupo 4-oxopentanoilo y n = 1 a 4. Algunos ejemplos de éster de éter de glicol, descritos por esta fórmula, son: isopentanoato de éter n-butilico de etilenglicol, valerato de éter fenílico de dietilenglicol, octanoato de éter metílico de tripopilenglicol, hexanoato de éter n-butilico de dipropilenglicol, levulinato de éter fenílico de dipropilenglicol e isopentanoato de éter n-butilico de tripopilenglicol.

Fórmula III



donde R₁ y R₄ son, independientemente, grupos alquilo (C₁-C₈), fenilo o bencilo; R₂ es, independientemente, hidrógeno, metilo o etilo; n = 1 a 4; y R₃ es una cadena de carbonos formada por 0 a 5 átomos de carbono y puede contener un enlace doble. Preferiblemente R₁ y R₄ son, independientemente, grupos alquilo (C₁-C₈). Algunos ejemplos de bis (ésteres de éter de glicol) son: adipato de DPnB, adipato de bis(éter n-propílico de dipropilenglicol), malonato de bis(éter n-butilico de dietilenglicol), succinato de bis(éter n-butilico de dietilenglicol) y maleato de bis(éter n-butilico de dipropilenglicol).

En una realización de la invención, el producto final y/o purificado contiene menos del 1% de compuestos orgánicos volátiles, tal y como define el Método 24 de EPA. En una realización de la invención, el color del producto final y/o purificado es menor que 25 APHA, tal y como se determina por ASTM D1209. En una realización de la invención, el producto final y/o purificado presenta un punto de ebullición por encima de 250°C a 101.3 kPa (760 mmHg), determinado tal y como se define en la Directiva 2004/42/CE que regula los Disolventes para Pinturas Decorativas.

Realizaciones específicas de la invención

El ejemplo siguiente se proporciona para ilustrar la invención y no debería interpretarse como limitador de su alcance. Todas las presiones son absolutas, no manométricas, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1: Fabricación de Adipato de DPnB

Se utiliza un reactor de 37.85 litros (10 galones), de acero inoxidable 316, apto para soportar 5.27 Mpa (750 psig), equipado con un agitador/impulsor de velocidad variable, un rociador con nitrógeno, un filtro de cartucho y una cabeza de tubería de uso múltiple. La carrocería del reactor se encamisada y la cabeza del reactor se traza para proporcionar un medio para calentar y enfriar mediante un fluido de transferencia de calor, de la marca SYLTHERM 800, disponible en la empresa Dow Chemical. El reactor se conecta a una columna encamisada, de acero inoxidable, que mide 152.4 cm x 12,7 cm (5 pies x 4 pulgadas), rellena con 152.4 cm (5 pies) de relleno estructurado de la marca Goodloe. La columna se equipa con un intercambiador de calor de 2 pasos, de acero inoxidable 316 en el compartimento superior, con una superficie total de 2.32 metros cuadrados (25 pies cuadrados) como condensador, que se conecta a un recipiente receptor y a un sistema de vacío. La cabeza del reactor se hace funcionar a una temperatura reducida en relación con la camisa del reactor para minimizar las reacciones de degradación. Para la reacción, el trazador de la cabeza del reactor y la camisa de la columna se hacen funcionar a la misma temperatura de 95°C. Esta se selecciona para minimizar la pérdida de agentes reaccionantes en los compartimentos superiores. El reactor y el equipo periférico se hacen funcionar por medio de una unidad de control del proceso.

La etapa de reacción se realiza de la manera siguiente: se mezclan bien los materiales de partida a 120 rpm utilizando el agitador/propulsor incorporado. La presión inicial en el reactor es de unos 550 mmHg (73 kPa). Se calienta el reactor calentando aceite hasta 190°C durante 2.5 horas, y se mantiene a esa temperatura durante unas 6 horas. Tras dos horas de calentamiento y habiendo alcanzado 177°C, la presión se reduce a unos 60 mmHg (8 kPa) durante las dos horas siguientes de la actividad. Durante el descenso de la presión, se presta especial atención a la temperatura de la parte superior de la columna, que se mantiene en o por debajo del punto de ebullición del azeótropo de DPnB/agua. Esto asegura que la concentración de DPnB en el vapor no excede la concentración de DPnB del azeótropo de DPnB/agua. Se condensa el vapor de la columna a 5°C en el condensador de la parte superior. Parte del material condensado retorna a la columna como reflujo. Se vigilan el progreso y la velocidad de la reacción de esterificación entre el DPnB y el ácido adípico por medio de la cantidad de destilado formado, así como también por la velocidad a la que se produce el destilado en la parte superior de la columna. Al final de la etapa de reacción, cuando la masa recuperada de destilado de la parte superior se acerca al objetivo deseado y el caudal del destilado se aproxima a cero, se incrementa la presión del reactor hasta 760 mmHg (101 kPa) y se enfría el contenido del reactor hasta alcanzar 80°C. Mediante el análisis, se detecta que el reactor contiene un 91.64% en peso de adipato de DPnB, un 6.71% en peso de DPnB, un 2.90% en peso de monoéster de DPnB y de ácido adípico y un 0.014% en peso de agua (dicho análisis se efectúa solamente para los componentes orgánicos y agua, utilizando cromatografía de gases (CG) y la valoración de Karl Fisher, respectivamente). El análisis por CG se realiza utilizando un Cromatógrafo de Gases de Hewlett-Packard 6809, equipado con detectores de ionización de llama y de conductividad térmica, y un autoinyector de Hewlett-Packard 7673 con una bandeja para 100 muestras. El instrumento se conecta a una ChemStation de Hewlett Packard que comprende un ordenador IBM y software HP62070AA. Se analiza el DPnB, el ácido adípico y el adipato de DPnB en una columna capilar RTX200 de Restek de 30 m x 0.32 mm de diámetro interno x 1,5 µm de espesor de película, utilizando una presión de columna de helio constante de 205 kPa (15 psig). Se analiza el monoéster del adipato de éter n-butílico de propilenglicol en una columna capilar ZB-1 de Zebrón de 30m x 0.25mm de diámetro interno x 0.25 µm de espesor de película, usando un flujo de helio constante de 1.1 mL/minuto. Las temperaturas del inyector y del detector se programan a 300°C y la temperatura del horno se programa en el intervalo de 100 a 290°C.

En este momento, se añaden 0.386 kg de hidróxido de sodio a la mezcla del reactor, en base a la valoración y al requisito de neutralización esperado, en forma de solución al 50% (0.772 kg). Se mezclan los materiales a 60 rpm utilizando un agitador/propulsor incorporado. El cálculo de la cantidad de NaOH necesario para la neutralización del catalizador se lleva a cabo ventajosamente utilizando la fórmula siguiente:

$$NaOH_m = (0.1256 R_m \times MAD_x) + (0.81164 \times H_3PO_{4m})$$

donde

$$NaOH_m = \text{Masa de hidróxido de sodio (kg)}$$

$$R_m = \text{Masa de reacción actual (kg)}$$

$$MAD_x = \text{Fracción en masa de Mono-adipato}$$

$$H_3PO_{4m} = \text{Masa de ácido fosfórico a una concentración al 100\% (kg)}$$

El análisis mediante CG de la mezcla de reacción neutralizada muestra 0.21 - 0.43% de monoéster no neutralizado remanente.

5 Se añade al reactor una mezcla de 3.677 kg de agua y 0.28 kg de isopropanol (IPA) para extraer la mayoría de las sales. IPA se añade en una proporción de aproximadamente 1/100 de masa de reacción esperada que permanece tras finalizar la reacción. Se mezclan los materiales a 60 rpm utilizando el agitador/propulsor incorporado.

10 Se disminuye la velocidad del agitador/propulsor hasta 15 rpm y se permite que las fases se separen y 5.53 kg de la capa formada por agua y sales se drenan del reactor, los últimos 0.08 kg aproximadamente de los cuales son de color marrón. Los primeros 5.45 kg acuosos son incoloros. Por último, se drenan los 1.02 kg de la mezcla de reacción atrapada en las tuberías del proceso y estos también son incoloros.

15 Se reduce la presión del reactor hasta 25 mmHg absolutos (3 kPa) y se calienta el reactor hasta alcanzar 170°C; posteriormente, se introduce el nitrógeno para eliminar cualquier traza remanente de DPnB sin reaccionar. Se condensa el efluente del reactor en el condensador de la parte superior y se acumula sin que se produzca ningún reflujo en la columna. Se incrementa la presión del reactor hasta 760 mmHg y se baja su temperatura hasta 25°C. Se drena el reactor y el material drenado presenta una composición de muestra, mediante CG, de un 104% en peso de adipato de DPnB, un 0.05% en peso de DPnB y un 0.17% en peso de agua. El valor >100% del adipato de DPnB se sitúa dentro del margen de error de $\pm 5\%$ para el análisis de este componente cuando está presente como componente principal.

20 Se filtra el contenido del reactor utilizando un cartucho de filtración para eliminar la sal y se analiza el material filtrado mediante CG. La composición de la muestra de filtrado consiste en un 98% en peso de adipato de DPnB, un 1.2% en peso de DPnB y un 0.25% en peso de agua. El color del material es 10.3 APHA y el % de COV es de 0.5.

Experimento Comparativo 2: Fabricación de Adipato de DPnB – neutralización tras la separación (no constituye una realización de la invención).

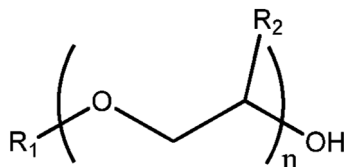
25 En el sistema del reactor del Ejemplo 1 se cargan los materiales siguientes en kg: 7.5 de ácido adípico, 22.9 de éter de glicol de DPnB de la marca DOWANOL™ (disponible en la Compañía Dow Chemical), 0.473 de ácido fosfórico al 85% (aq.) y 0.25 de agua desionizada. La mezcla presenta aproximadamente la misma composición que la mezcla inicial del Ejemplo 1 y presenta una razón en moles de 2.25 entre DPnB DOWANOL™ y ácido adípico y 8% en moles de ácido fosfórico en base al ácido adípico. Se calienta la mezcla a 190°C. Se disminuye la presión del reactor desde 800 mmHg hasta 120 mmHg (desde 107 kPa hasta 16 kPa), durante el periodo de calentamiento. Se mantiene el reactor a estas condiciones durante 6 horas. El progreso de la reacción de esterificación se manifiesta mediante la producción de agua. El vapor del reactor se condensa en el condensador de la columna a 5°C. Se devuelve parte del material condensado a la columna como flujo de reflujo. La temperatura de la parte superior de la columna varía en un intervalo entre 65 y 80°C, que constituye un 10 – 25°C más que la temperatura del azeótropo de DPnB/agua a esta presión. Una muestra del contenido del reactor, obtenida al final de este periodo, indica que el material del reactor contiene un 91% en peso de adipato de DPnB, un 13% en peso de DPnB y un 3% en peso de monoéster. La reacción consume todo el ácido adípico. El color de 3.3 kg de muestra es 27 APHA, que excede el color objetivo máximo de 25 APHA. Se va disminuyendo gradualmente la presión del reactor hasta 10 mmHg (1.3 kPa), para lograr eliminar el DPnB remanente del reactor. La temperatura de la parte superior de la columna se aumenta gradualmente hasta 122°C, que es significativamente mayor que el punto de ebullición del azeótropo de DPnB/agua y es más compatible con el punto de ebullición de DPnB puro a esa presión.

35 Se obtiene una muestra del contenido del reactor a las 3 horas en estas condiciones. La composición de la muestra es de un 99.5% de adipato de DPnB, un 0.4% de DPnB y un 3.6% de monoéster. La muestra presenta un color marrón oscuro, excediendo significativamente los 100 APHA. Al igual que en el Ejemplo 1, se enfría el material hasta 80°C y se trata con 0.29 kg de hidróxido de sodio y 12 kg de agua. La cantidad de hidróxido de sodio concuerda con la cantidad remanente de ácido fosfórico presente, tras retirar la gran muestra de 3.3 kg con una razón en moles de hidróxido de sodio a ácido fosfórico de 2. Se toma una muestra tras la neutralización. La composición de la muestra es de un 97.9% en peso de adipato de DPnB, un 0.5% en peso de DPnB y un 3.5% en peso de monoéster. Todas estas etapas no lograron mejorar de manera significativa el color del material, que es significativamente mayor que 100 APHA.

50 Estos dos ejemplos ilustran la importancia de los procedimientos descritos en la invención. Se calienta el material del reactor a la misma temperatura (190°C); no obstante, en el Ejemplo 1, el producto final presenta muy poco color mientras que, en el Ejemplo Comparativo 2, el producto final presenta un color marrón oscuro. En el Ejemplo 1, el proceso incluye neutralización antes de separación, mientras que el Experimento Comparativo 2 no la incluye.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un éster de éter de glicol, proceso que comprende poner en contacto, en una zona de reacción, un ácido mono- o d-carboxílico y/o un anhídrido de ácido con un éter de glicol de la Formula I:



- 5 donde R_1 constituye un grupo alquilo (C_1-C_8), fenilo o bencilo; R_2 es H, metilo o etilo; y $n = 1$ a 4, en presencia de una cantidad catalítica de ácido fosfórico bajo condiciones de reacción suficientes para producir una mezcla del producto de reacción, que comprende un producto de éster de éter de glicol y agua, donde el agua se vaporiza, al menos parcialmente, en la zona de reacción y se transmite a una zona de separación en la que el agua se retira sustancialmente del proceso, y donde el proceso se hace funcionar bajo condiciones de temperatura y de presión de tal forma que, esencialmente, ningún éter de glicol saldrá de la zona de separación, menos como componente de un azeótropo, donde la temperatura en la parte superior de la zona de separación es como mucho el punto de ebullición del azeótropo, y donde el azeótropo está compuesto por agua y éter de glicol.
- 10
2. El proceso de la reivindicación 1, donde la temperatura máxima en la zona de separación es menor que la del punto de ebullición del éter de glicol puro.
- 15
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una etapa de neutralización/extracción, donde la mezcla del producto de reacción contacte con un material alcalino para producir una mezcla de producto neutralizado que comprende una fase orgánica y una fase acuosa, comprendiendo la mezcla del producto neutralizado un producto de éster de éter de glicol y como mínimo una sal y en la que el contacto se lleva a cabo bajo condiciones suficientes como para extraer al menos esa sal en la fase acuosa.
- 20
4. El proceso de la reivindicación 3, que comprende además permitir la separación de las fases, recuperando después el producto neutralizado.
5. El proceso de la reivindicación 4, que comprende además calentar el producto neutralizado a una presión subatmosférica para eliminar el agua y los compuestos orgánicos con bajo punto de ebullición para producir un producto purificado.
- 25
6. El proceso de la reivindicación 5, que comprende además filtrar el producto purificado para producir un producto final que comprende el producto del éster de éter de glicol.
7. El proceso de cualquier reivindicación precedente, donde la razón en moles de éter de glicol a resto carbonilo del ácido o anhídrido carboxílico es de 1.05 a 1.25 a lo largo del transcurso de la reacción.
8. El proceso de cualquier reivindicación precedente donde el producto purificado y/o final presenta un color menor de 25 APHA.
- 30
9. El proceso de cualquier reivindicación precedente, donde el contenido de COV del producto purificado y/o final es menor que 1% de peso, tal y como determina el Método 24 de EPA.
10. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en el que el producto presenta un punto de ebullición por encima de 250°C a 101.3 kPa (760 mmHg), determinado tal y como define la Directiva 2004/42/CE relativa a Disolventes para Pinturas Decorativas.
- 35
11. El proceso de cualquier reivindicación precedente, donde el éter de glicol comprende DPnB y el éster comprende adipato de DPnB.
12. El proceso de cualquier reivindicación precedente, donde la zona de separación comprende una columna de destilación y la columna de destilación se hace funcionar utilizando un esquema de control de proceso que incluye controlar la temperatura en la parte superior de la columna.
- 40
13. El proceso de la reivindicación 1, donde el éter de glicol es el éter n-butílico del dipropilenglicol (DPnB) y el ácido carboxílico es el ácido adípico, comprendiendo además el proceso:
- (a) poner en contacto la mezcla del producto de reacción con NaOH y, opcionalmente, con un adyuvante de extracción, preferiblemente isopropanol, para producir una mezcla de producto neutralizado que comprende una fase orgánica y una fase acuosa, comprendiendo la mezcla de producto neutralizado producto de adipato de DPnB y como
- 45
- mínimo una sal y donde el contacto se realiza bajo condiciones suficientes como para extraer como mínimo una sal de la fase acuosa,

- (b) permitir que se separe la fase orgánica de la fase acuosa, recuperando entonces la fase orgánica,
 - (c) purificar la fase orgánica eliminando el agua remanente, el DPnB y compuestos orgánicos más ligeros, es decir, con un punto de ebullición menor que el del producto, al vacío utilizando calor y, opcionalmente, con desorción con gas inerte,
- 5 (d) de forma opcional, filtrar los sólidos remanentes del producto.