

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 104**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

C07C 69/28 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2014 PCT/RU2014/000700**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16043616**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2014 E 14853146 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3194357**

54 Título: **Procedimiento para preparar ésteres de ácido carboxílico en presencia de un catalizador que contiene titanio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.01.2020

73 Titular/es:
**PUBLIC JOINT STOCK COMPANY "SIBUR HOLDING" (100.0%)
Eastern Industrial Area, building 30, Block 1, N. 6
Tobolsk
Tyumen region 626150, RU**

72 Inventor/es:
**KOLESNIK, VASILY DMITRIEVICH;
NOSIKOV, ALEXEI ALEXANDROVICH;
KALININ, RODION GEORGIEVICH;
BOBRIKOVA, ANASTASIA ALEXANDROVNA y
SHERSTOBITOV, IVAN ANATOLIEVICH**

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 737 104 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 preparar ésteres de ácido carboxílico en presencia de un catalizador que contiene titanio

5 La invención se refiere al campo de la síntesis orgánica, en particular, a un procedimiento para preparar ésteres mediante esterificación de ácidos carboxílicos en presencia de un catalizador basado en compuestos orgánicos de titanio.

10 Los ésteres de ácido carboxílico se usan ampliamente en la industria. Se usan como disolventes, plastificantes, agentes aromatizantes, etc. Por ejemplo, se usan ésteres dimetilicos del ácido tereftálico para la fabricación de fibras de poliéster, filamentos, esmaltes y películas. Se usan ésteres dioctílicos del ácido tereftálico como plastificantes para diversos materiales de polímero, en particular, en la fabricación de poli(cloruro de vinilo). Se usa un éster de este tipo tal como acrilato de etilo como comonomero en reacciones de copolimerización con otros monómeros. Se usan ésteres de ácido acrílico, en particular acrilato de metilo, para la fabricación de materiales de
15 plástico, películas transparentes de alta resistencia mecánica. Se usan también resinas de éster en la industria de las pinturas.

Antecedentes

20 Se conocen desde hace mucho tiempo métodos de esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes en presencia de diversos catalizadores. Se usaron ácidos minerales como catalizadores. Sin embargo, el uso de tales catalizadores conducía a la corrosión del equipo y hacía más costosa la neutralización del catalizador después de la reacción.

25 El uso de ácidos orgánicos en la reacción de esterificación, en particular ácidos alquil y arilsulfónicos, permitió la reducción de dichos problemas.

30 La publicación de solicitud internacional WO 2012/026661 da a conocer un procedimiento para preparar (met)acrilatos de alquilo mediante esterificación de un ácido con un alcohol y en presencia de ácidos usados como catalizadores, en particular, ácidos alquil y arilsulfónicos. La esterificación a una temperatura de más de 100-120°C conduce a una reducción en la selectividad del proceso de esterificación y a la formación de una cantidad considerable de subproductos, requiriendo así etapas de tratamiento adicionales para aumentar el rendimiento total de un producto.

35 El problema referente a la corrosión y el aumento de la actividad del catalizador se abordó usando un catalizador en fase sólida tales como catalizadores superácidos sólidos basados en compuestos de titanio y circonio ("Solid catalysts treated with anions. 13. Synthesis of esters from tereftálico and ftálico acids with n-octyl and 2-ethylhexyl alcohol, acrylic acid with ethanol and salicylic acid with methanol catalyzed by solid superacid", Applied Catalysis, 1985, 18 (2), 401-4 (inglés)) o resinas de intercambio catiónico (documentos EP 1726579, US 20110190464).

40 El uso de catalizadores orgánicos de titanio homogéneos en los procesos de esterificación hizo posible ampliar significativamente el espectro de ésteres obtenibles ampliamente usados a escalas industriales.

45 La solicitud de patente JP 60004151 A da a conocer un procedimiento para preparar ésteres de ácido tereftálico mediante esterificación de ácido tereftálico con alcoholes, por ejemplo 2-etilhexanol, en presencia de $Ti(OPr\text{-}iso)_4$. El procedimiento realizado bajo atmósfera de nitrógeno y presión de hasta 1,0 kg/cm² durante 30 min a 220°C, o bajo presión de 3,5 kg/cm² durante 3 horas a 220°C proporciona una tasa de conversión del 91%.

50 La publicación de solicitud internacional WO 2007021475 da a conocer la producción de tereftalato de di(2-etilhexilo) mediante esterificación de ácido tereftálico con 2-etilhexanol en presencia de alcóxidos de titanio que comprenden desde 1 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo, en particular tetraisopropóxido de titanio, usado como catalizador.

55 La solicitud KR 2009092067 da a conocer una reacción de ácidos alifáticos y aromáticos o anhídridos de los mismos con alcoholes en presencia de catalizadores de titanio tales como titanato de tetraoctilo o tetrabutilo, en donde un disolvente comprende además un agente neutralizante y un agente de adsorción neutralizante, seguido de destilación y filtración de la mezcla. Los ácidos aromáticos utilizados en el procedimiento también incluyen ácidos dicarboxílicos.

60 La patente US 3418359 da a conocer la esterificación en presencia de un catalizador de dos componentes que comprenden un titanato de fórmula general $Ti(OR)_4$, en donde R es un grupo acilo, un grupo hidrocarburo insaturado, un grupo ciclohexilo o un grupo fenilo, junto con dicarboxilato de zinc. El procedimiento puede usarse para la esterificación de ácidos aromáticos y alifáticos. Sin embargo, independientemente de la indicación de ácidos alifáticos, faltan ejemplos de un proceso particular de esterificación con los mismos en presencia de catalizadores de
65 titanio, que se caracterizarían por los parámetros del procedimiento y demostrarían los resultados obtenidos.

El procedimiento más cercano al reivindicado es un procedimiento de esterificación de ácidos carboxílicos o anhídridos de los mismos con alcoholes primarios o secundarios alifáticos en fase líquida en presencia de un catalizador de titanio, tal como se da a conocer en la patente US 3056818. Un catalizador usado en este procedimiento es un compuesto de fórmula genérica MX, en la que M es titanio o circonio, X se selecciona del grupo que consiste en grupos hidroxilo, alcoxilo, aciloxilo y aminoalcoxilo y átomos de halógeno que tienen pesos atómicos de desde 35,457 hasta 79,916, y en la que al menos un X es un radical orgánico que tiene desde 2 hasta 18 átomos de carbono. El catalizador es titanato de tetraisopropilo o tetrafenolato de titanio. La cantidad de tetrafenolato de titanio usada en esta patente (ejemplo VI) es de 5300 ppm. Basándose en los resultados obtenidos en los ejemplos de realizaciones particulares de la invención, puede concluirse que los complejos de tetraarilo de titanio (IV) usados en la presente invención no tienen ventajas en su actividad con respecto al isopropóxido de titanio. Además, el procedimiento requiere una gran cantidad de un catalizador.

Una desventaja de todos los métodos mencionados anteriormente es un largo tiempo de reacción y una gran cantidad de un catalizador que ha de usarse. Además, no se logra una conversión completa de un ácido en un producto. Una consecuencia de este inconveniente es el bajo rendimiento de un aparato para la fabricación de productos.

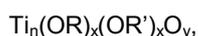
Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un procedimiento de esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes en presencia de un catalizador usado en una cantidad significativamente menor, métodos que permitan la reacción con una buena tasa de conversión y un alto rendimiento de un producto objetivo en un período de tiempo más corto.

El objetivo de la invención es desarrollar un procedimiento mejorado para preparar ésteres de ácido carboxílico.

El objetivo se aborda mediante el uso de catalizadores en la reacción de esterificación, tal como se describe en la presente invención, en donde los catalizadores son catalizadores basados en compuestos orgánicos de titanio que comprenden al menos dos grupos alcoxilo y dos grupos ariloxilo, compuestos que, tal como los presentes inventores han encontrado inesperadamente, tiene una mayor actividad catalítica y una estabilidad aumentada en las condiciones del procedimiento, en comparación con los catalizadores conocidos anteriormente, permitiendo así que la esterificación de la reacción continúe hasta que se complete la conversión. El procedimiento reivindicado hace posible reducir la cantidad de un catalizador usado y el tiempo de la duración del procedimiento al tiempo que aumenta la tasa de conversión de los reactivos iniciales y el rendimiento de un producto objetivo.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para ésteres de ácido carboxílico, que comprende la esterificación de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un catalizador que contiene titanio seleccionados de compuestos de fórmula general:



en la que n es un número entero de desde 1 hasta 4;

y es un número entero de desde 0 hasta 6;

x puede ser igual o diferente y es un número entero de desde 2 hasta 8;

R es un alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₈ lineal o ramificado; R' es arilo que comprende opcionalmente un sustituyente donador de electrones;

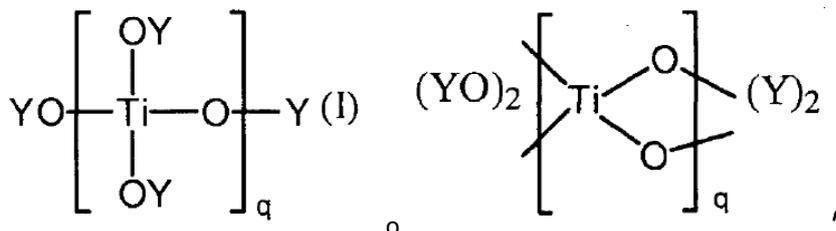
o una mezcla de los mismos,

con la condición de que

si n es 1, entonces x es 2 e y es 0; y

si n>1, entonces los compuestos comprenden al menos dos grupos alcoxilo y dos grupos ariloxilo.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar ésteres de ácido carboxílico, que comprende la esterificación de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un catalizador que contiene titanio seleccionado de compuestos de fórmula general I o II:



en las que

- 5 q es un número entero de desde 1 hasta 4; Y es independientemente R o R'
 R es un alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₈ lineal o ramificado; R' es arilo que comprende opcionalmente un sustituyente donador de electrones; o una mezcla de los mismos con la condición de que los compuestos comprendan al menos dos grupos alcoxilo y dos grupos ariloxilo.

10 Descripción de los dibujos

La figura 1 representa el espectro de ¹H-RMN del catalizador preparado según el ejemplo la.

La figura 2 representa el espectro de ¹³C-RMN del catalizador preparado según el ejemplo la.

15

La figura 3 representa el espectro de ¹H-RMN del catalizador preparado según el ejemplo 1b.

La figura 4 representa el espectro de ¹³C-RMN del catalizador preparado según el ejemplo 1b.

20

La figura 5 representa el espectro de ¹H-RMN del catalizador preparado según el ejemplo 1c.

Descripción detallada de la invención

- 25 C₁-C₁₈ tal como se usa en la presente invención puede ser preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, n-pentilo, *sec*-pentilo, isopentilo, *terc*-pentilo, neopentilo, n-hexilo, isohexilo, neohexilo, *sec*-hexilo y *terc*-hexilo.

- 30 Cicloalquilo C₃-C₁₈ tal como se usa en la presente invención es preferiblemente cicloalquilo C₅-C₇, más preferiblemente ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclopentilo, etilciclopentilo y cicloheptilo.

El sustituyente donador de electrones del grupo arilo se selecciona preferiblemente de alquilo C₁-C₆, arilo, alcoxilo C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆.

- 35 La parte de alquilo en el sustituyente donador de electrones tal como se usa en la presente invención es preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, n-pentilo, *sec*-pentilo, isopentilo, *terc*-pentilo, 2,2-dimetilpentilo, n-hexilo, isohexilo, 2,2-dimetilhexilo, *sec*-hexilo y *terc*-hexilo.

El arilo usado en la presente invención es preferiblemente fenilo.

40

Los números de grupos alcoxilo y grupos ariloxilo en la molécula de catalizador pueden ser iguales o diferentes y pueden ser de desde 2 hasta 8 grupos.

- 45 En una variante preferible, los números de grupos alcoxilo y grupos ariloxilo en la molécula de catalizador son iguales y son de desde 2 hasta 5 grupos.

Los números de grupos alcoxilo y grupos ariloxilo en la molécula de catalizador también pueden ser diferentes y pueden ser independientemente 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 grupos dependiendo del número de átomos de oxígeno y de titanio en la molécula.

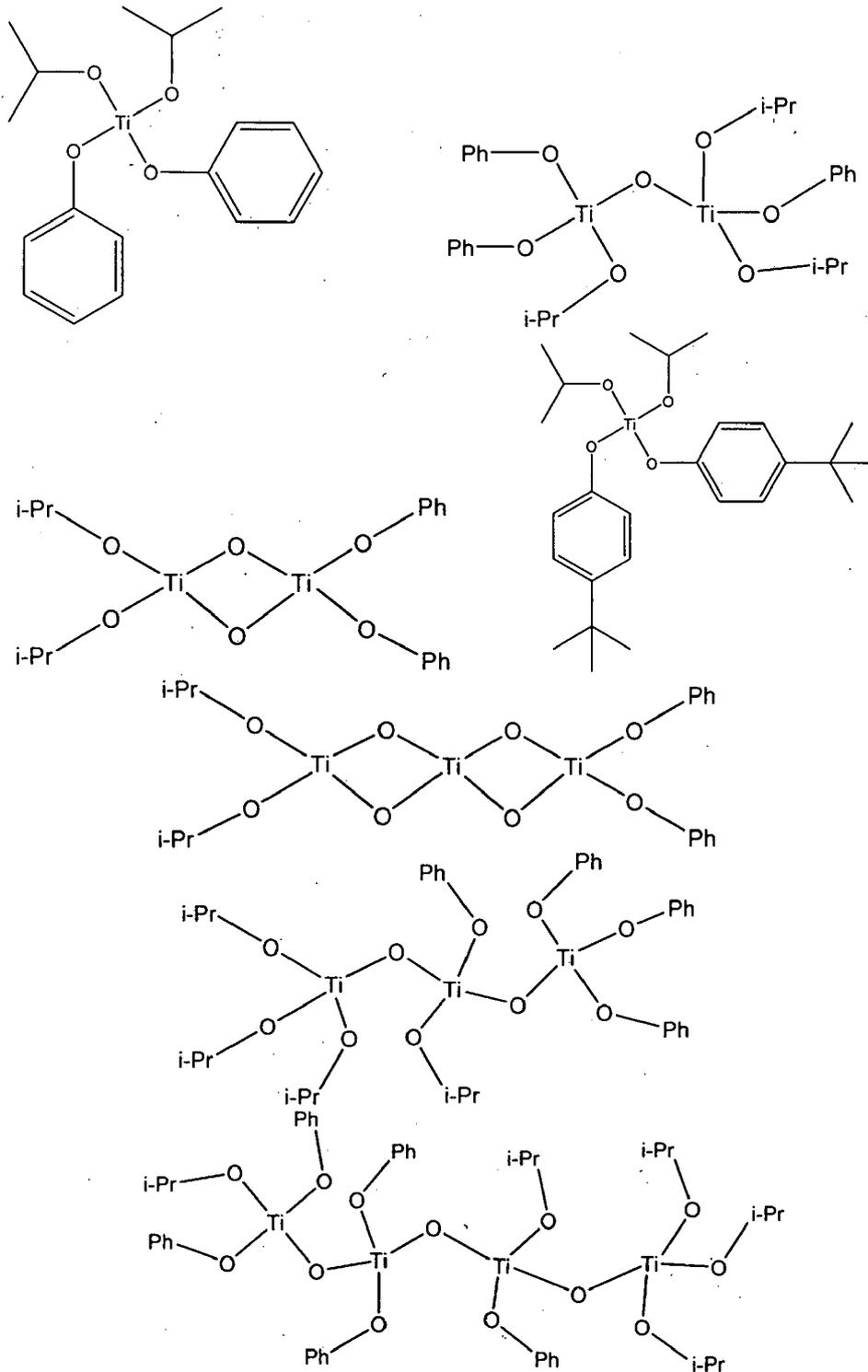
50

El número máximo de grupos ariloxilo y alcoxilo en la molécula de catalizador con un átomo de titanio puede ser de 4, con dos titanio átomos puede ser de 6, con tres titanio átomos puede ser de 8 y con cuatro átomos de titanio puede ser de 10.

- 55 El catalizador según la invención puede usarse como compuesto individual y en forma de una mezcla de compuestos.

El catalizador según la presente invención puede existir en diferentes formas estructurales, en particular, en formas mono-, di-, tri- o tetraméricas.

5 Los catalizadores preferidos usados en la presente invención son catalizadores que tienen las siguientes estructuras:



10

15

Los catalizadores según la presente invención se preparan a partir de compuestos iniciales químicamente puros tales como fenol o sus derivados y titanatos de tetraalquilo usados en un disolvente orgánico, preferiblemente tolueno deshidratado, en un gas inerte, preferiblemente nitrógeno, añadiendo titanato de tetraalquilo a la disolución de un compuesto hidroxiaromático, preferiblemente fenol o un derivado del mismo, en un disolvente orgánico bajo

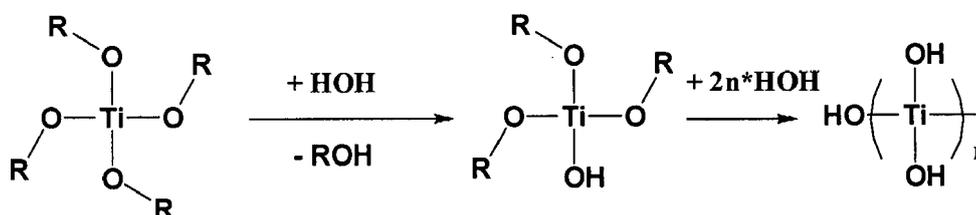
agitación y a una temperatura elevada, que oscila preferiblemente entre 60 y 90°C.

El tiempo de reacción es de varias horas, preferiblemente de desde 10 hasta 12 horas, seguido por, si es necesario, eliminación del disolvente a presión reducida.

5 Se sabe que los titanatos son un poliedro de coordinación octaédrico que consiste en seis ligandos, en el que dos de dichos seis ligandos están unidos al átomo de titanio mediante un enlace de coordinación, y el resto de ellos están unidos mediante un enlace covalente.

10 Ligandos más básicos (alcóxidos) se sustituyen fácilmente con iones menos básicos (arilóxidos, carboxilatos). Los titanatos formados de ese modo son más estables y menos hidrolizables. Sin embargo, en reacciones de esterificación, la actividad catalítica de un compuesto, cuyo entorno de ligando consiste completamente en radicales fenoxilo, se reduce debido al enlace Ti-O-Ar que es químicamente más inerte.

15 Un alto contenido de ligandos de alcoxilo también puede reducir la actividad debido a la disminución de la concentración de centros activos, que se debe a las reacciones de oligomerización provocadas por una cantidad traza de agua.



20 Basándose en lo anterior, se habría esperado que los compuestos de fórmula I tuvieran las desventajas que son las mismas para compuestos que tienen o bien solo ligandos de alcoxilo o bien solo de ariloxilo. Sin embargo, los presentes inventores han encontrado inesperadamente que un compuesto que comprende ambos tipos de ligandos en una cantidad igual se caracteriza por una actividad significativamente superior en comparación con titanatos de tetraarilo, y una estabilidad mejorada en comparación con titanatos de tetraalquilo, lo que da como resultado mayor eficacia de un compuesto de este tipo (rendimiento de producto por unidad de catalizador) en reacciones de esterificación.

25 En presencia de dicho catalizador, se usan diversos ácidos carboxílicos y alcoholes como compuestos iniciales en la reacción de esterificación.

30 Los ácidos usados en el presente documento son ácidos carboxílicos mono- y polibásicos que tienen una estructura lineal, ramificada o cíclica, incluyendo estructuras insaturadas, aromáticas y alifáticas. Se prefieren ácidos carboxílicos que comprenden desde 3 hasta 18 átomos de carbono. Es más preferible usar en el procedimiento según la invención ácido 2-etilhexanoico, tereftálico, isoftálico, ftálico, benzoico, acrílico, metacrílico, esteárico, adípico, succínico, sebáico, crotónico, cinamónico, oleínico, linólico, linolénico, maleico, fumárico, palmítico, láurico y ácido palmitoleico.

35 Alcoholes usados en el mismo son mono- y polialcoholes de una estructura lineal o ramificada, incluyendo alcoholes que comprenden uno o más heteroátomos tales como O, S o N. Se prefieren alcoholes que comprenden desde 1 hasta 18 átomos de carbono. Es preferible usar en el procedimiento según la invención alcoholes que comprenden desde 1 hasta 8 átomos de carbono, en la que se prefieren más alcoholes que comprenden desde 4 hasta 8 átomos de carbono, tales como n-butanol, sec-butanol, isobutanol, alcohol n-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol isoamílico, alcohol n-octílico, alcohol 2-etilhexílico, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol.

40 La reacción de esterificación se realiza a una razón de grupo carboxílico/hidroxilo en el flujo total de materiales de partida de desde 5:1 hasta 1:5, preferiblemente desde 2:1 hasta 1:2, más preferiblemente desde 1,3:1 hasta 1:1,3. Un reactivo que es más eficaz en la formación de una mezcla azeotrópica con agua se toma en exceso. Más allá de estas razones, el procedimiento no es viable de manera práctica puesto que un exceso demasiado grande de uno de los reactivos iniciales conduce a la necesidad de separación de una gran cantidad de reactivo sin reaccionar del producto final, un éster, que es económicamente inaceptable.

45 El procedimiento según la invención comprende hacer reaccionar alcoholes con ácidos carboxílicos en presencia de un catalizador que contiene titanio bajo agitación durante un tiempo requerido a temperatura elevada, seguido por separación de un éster objetivo de los productos de reacción.

55 Puesto que la reacción de esterificación es una reacción en equilibrio, con el fin de aumentar adicionalmente la tasa de conversión de la reacción y el rendimiento de éster, el agua que se forma en la reacción se elimina por destilación como un azeótropo y luego se separa. Se toma una cantidad en exceso del reactivo, que es más eficaz en la

formación de una mezcla azeotrópica con agua, dependiendo de la estructura del ácido y el alcohol usados. El alcohol o ácido separado se recircula al reactor. La tasa de destilación del azeótropo puede regularse, en particular burbujeando la mezcla de reacción con nitrógeno.

5 El procedimiento se realiza a una temperatura que oscila entre 100 y 300°C, preferiblemente entre 160 y 250°C, más preferiblemente entre 175 y 220°C, y bajo una presión que proporciona ebullición de la mezcla de reacción a dicha temperatura con destilación del azeótropo de agua hasta que cesa la formación de agua. La actividad del catalizador se reduce a una temperatura inferior a 100°C, pero a una temperatura de más de 300°C el rendimiento de subproductos aumenta y, de manera correspondiente, el rendimiento del producto objetivo disminuye.

10 El catalizador puede cargarse en un reactor con compuestos iniciales o tras lograr una temperatura preferible de la reacción. La cantidad del catalizador cargado depende de la cantidad de titanio comprendida en el mismo y es de desde 50 hasta 5000 ppm por peso de la mezcla de reacción, preferiblemente desde 200 hasta 1000 ppm de la mezcla de reacción, más preferiblemente desde 500 hasta 700 ppm por peso de la mezcla de reacción. El uso del catalizador en mayores cantidades no es viable en términos económicos.

15 El procedimiento para preparar ésteres puede realizarse en reactivos de esterificación tanto discontinuos como continuos, en el que puede usarse cualquier dispositivo conocido en la técnica anterior adecuado para la reacción de esterificación. El reactor debe proporcionar la reacción bajo atmósfera de nitrógeno a una destilación continua de una mezcla heteroazeotrópica que va a separarse adicionalmente. La tasa de destilación del azeótropo se ajusta mediante una válvula de mariposa a no más de un determinado nivel que oscila entre 0 y 6 volúmenes de reactor por hora, preferiblemente entre 0,2 y 2 volúmenes de reactor por hora. La tasa de alimentación de nitrógeno al reactor es de desde 0 hasta 10 volúmenes de reactor por hora, preferiblemente desde 0,1 hasta 4 volúmenes de reactor por hora.

20 En comparación con procedimientos que usan catalizadores de esterificación conocidos de la técnica anterior, el procedimiento según la presente invención proporciona un rendimiento aumentado del producto por mol del catalizador y, en consecuencia, un aumento en la eficacia del equipo. Por ejemplo, el uso de un nuevo catalizador orgánico de titanio proporciona al menos 12 kg/hora adicionales de DOTP (tereftalato de dioctilo) por m³ de volumen de reacción, lo que da adicionalmente 96 toneladas de DOTP por 1 m³ de volumen de reacción al año, evitando el consumo de energía adicional. Los ésteres carboxílicos se separan de los productos de reacción mediante la eliminación del ácido y/o alcohol sin reaccionar mediante métodos conocidos de la técnica anterior que comprenden eliminar impurezas de ácido mediante la neutralización de las mismas, seguido por, si es necesario, filtración (en el caso de ácidos sólidos, por ejemplo ácido tereftálico), y/o destilación del alcohol sin reaccionar mediante vapor directo o destilación a vacío u otros métodos conocidos, seguido por, si es necesario, separación del producto de reacción mediante rectificación.

25 Cuando los compuestos iniciales, por ejemplo ácidos insaturados, y/o el producto de la reacción de esterificación son compuestos que tienden a la polimerización, el procedimiento de esterificación se realiza en presencia de un inhibidor de la polimerización. El inhibidor de la polimerización usado en la presente invención puede ser cualquier inhibidor adecuado conocido de la técnica anterior, en particular, inhibidores de tipo fenol. Se prefieren hidroquinona y p-metoxifenol como inhibidor. La cantidad del inhibidor de la polimerización usada en la presente invención es del 0,01 al 1%, preferiblemente del 0,05 al 0,2% y más preferiblemente del 0,1 al 0,15% en peso de la mezcla de reacción.

40 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

50 Preparación de un catalizador de esterificación

Ejemplo 1a. Los reactivos iniciales, en particular fenol y tetraisopropóxido de titanio, se purifican mediante destilación al vacío.

55 Se cargan fenol (7,04 mmol) y tolueno deshidratado (10 ml) en un matraz de dos bocas de 25 ml equipado con un agitador y se llena con nitrógeno seco. Se añade tetraisopropóxido de titanio (3,52 mmol) a la disolución obtenida en una única porción. Se agita la disolución obtenida a 80°C durante 12 horas bajo una atmósfera de gas inerte.

60 Se elimina el tolueno en un evaporador rotatorio a 80°C y bajo presión de 13,221 a 0,267 kPa (de 100 a 2 mm Hg). La sustancia de tipo resina obtenida tiene un color naranja rojizo.

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN del compuesto obtenido se muestran en las figuras 1 y 2.

65 Ejemplo 1b. Se cargan p-*tert*-butilfenol (7,04 mmol) y tolueno deshidratado (10 ml) en un matraz de dos bocas de 25 ml equipado con un agitador y se llena con nitrógeno seco. Se añade tetraisopropóxido de titanio (3,52 mol) a la disolución obtenida en una única porción. Se agita la disolución obtenida a 80°C durante 12 horas bajo una

atmósfera de gas inerte.

Se elimina el tolueno en un evaporador rotatorio a 80°C y bajo presión de 13,332 a 0,267 kPa (de 100 a 2 mm Hg). La sustancia de tipo resina obtenida tiene un color naranja rojizo.

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN del compuesto obtenido se muestran en las figuras 3 y 4.

Ejemplo 1c. Se cargan p-nitrofenol (7,04 mmol) y tolueno deshidratado (10 ml) en un matraz de dos bocas de 25 ml equipado con un agitador y se llena con nitrógeno seco. Se añade tetraisopropóxido de titanio (3,52 mmol) a la disolución obtenida en una única porción. Se agita la disolución obtenida a 80°C durante 12 horas bajo un gas inerte.

Se elimina el tolueno en un evaporador rotatorio a 80°C y bajo presión de 13,332 a 0,267 kPa (de 100 a 2 mm Hg). El compuesto de cristalización obtenido tiene un color amarillo.

Los espectros de ¹H-RMN del compuesto obtenido se muestran en la figura 5.

Ejemplos de un procedimiento de esterificación

Ejemplo 2 (comparativo). Preparación de tereftalato de 2-etilhexilo (DOTP) en presencia de tetraisopropóxido de titanio

Se cargan ácido tereftálico (TPA) (0,63 mol) y 2-etilhexanol (1,44 mol) a una razón molar de 1:2,3 en un recipiente de reacción de acero de 500 ml equipado con una camisa calentable, una válvula de control de vapor y una trampa de Dean-Stark para la destilación y separación de una mezcla azeotrópica de agua-alcohol. Se calienta la mezcla hasta 200°C y luego se añade tetraisopropóxido de titanio en una cantidad de 600 ppm por mezcla de ácido-alcohol. Se continúa la reacción durante 4 horas bajo agitación a una velocidad de 800 rpm, mientras se hace pasar a través de gas nitrógeno a una velocidad de 0,05 l/min. Durante la reacción, se destila la mezcla azeotrópica de agua-alcohol. El alcohol destilado se recircula a la mezcla de reacción. Cuando se completa la reacción, se enfría la mezcla y se elimina por filtración el ácido sin reaccionar. El rendimiento de la reacción y la eficacia calculada del procedimiento se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 3 (comparativo). Preparación de tereftalato de 2-etilhexilo en presencia de un catalizador de tetrafenóxido de titanio

El procedimiento se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 2. El rendimiento de la reacción y la eficacia calculada de procedimiento se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 4. Preparación de ftalato de 2-etilhexilo en presencia del catalizador preparado tal como se da a conocer en el ejemplo 1a

El procedimiento se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 2. El rendimiento de la reacción y la eficacia calculada del procedimiento se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 5. Preparación de ftalato de 2-etilhexilo en presencia del catalizador preparado tal como se da a conocer en el ejemplo 1b

El procedimiento se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 2. El rendimiento de la reacción y la eficacia calculada del procedimiento se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 6 (comparativo). Preparación de ftalato de 2-etilhexilo en presencia del catalizador preparado tal como se da a conocer en el ejemplo 1c

El procedimiento se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 2. El rendimiento de la reacción y la eficacia calculada del procedimiento se facilitan en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la síntesis de DOTP

Ejemplo n.º	Catalizador	Rendimiento de DOTP, %	Eficiencia, kg [DOTP] / m ³ * h
2 (comparativo)	Tetraisopropóxido de titanio	90,0	110,83
3 (comparativo)	Tetrafenóxido de titanio	96,2	118,60
4	Preparado tal como se describe en el ejemplo 1a	99,5	122,84
5	Preparado tal como se describe en el ejemplo 1b	94,8	116,96
6	preparado como se describe en el Ejemplo 1c	90,1	111,20

Los datos en la tabla 1 muestran claramente que el uso del catalizador que comprende tanto grupos ariloxilo como alcoxilo permite inesperadamente aumentar el rendimiento del producto y la eficacia del procedimiento a la misma cantidad de catalizador usado. Además, los datos obtenidos también muestran que la presencia de un grupo arilo sustituido con donador de electrones en la estructura del catalizador lo hace más eficaz en comparación con el catalizador similar que comprende un grupo arilo sustituido con atractor de electrones.

Ejemplo 7 (comparativo). Preparación de acrilato de 2-etilhexilo en presencia de un catalizador de tetraisopropóxido de titanio

Se cargan ácido acrílico (0,5 mol) y 2-etilhexanol (0,69 mol) a una razón molar de 1:1,38 bajo atmósfera de nitrógeno en un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador magnético, un sistema de burbujeo de gas inerte, un medidor de temperatura y una trampa de Dean-Stark bajo reflujo para la destilación y separación de una mezcla azeotrópica de agua-alcohol. Se añade hidroquinona (0,0012 mol) a la disolución como inhibidor. El receptor de la trampa de Dean-Stark se llena con 2-etilhexanol. Se calienta la mezcla de reacción hasta 115°C y se introduce un catalizador de tetraisopropóxido de titanio en una cantidad de 600 ppm por mezcla de ácido-alcohol en forma de una disolución al 15% en 2-etilhexanol. Se calienta la mezcla de reacción hasta 180°C y se continúa la reacción durante 4 horas bajo burbujeo continuo con nitrógeno a una razón de mezclado de 600 rpm. Durante la reacción, se destila la mezcla azeotrópica de agua-alcohol. El alcohol destilado se recircula al recipiente de reacción. Se separa acrilato de 2-etilhexilo de la mezcla de reacción mediante rectificación. La tasa de conversión de ácido acrílico es del 89%, y la selectividad de la conversión de acrílico ácido en acrilato de 2-etilo es del 87%.

El rendimiento del éster obtenido en la etapa de síntesis es del 77%.

Ejemplo 8. Preparación de acrilato de 2-etilhexilo en presencia del catalizador preparado tal como se da a conocer en el ejemplo 1a

El procedimiento se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 7. El catalizador se usa en una cantidad de 600 ppm por mezcla de ácido-alcohol.

La tasa de conversión de acrílico ácido es del 89%, y la selectividad de la conversión de acrílico ácido en acrilato de 2-etilhexilo es del 93%.

El rendimiento del éster formado en la etapa de síntesis es del 83%.

Los datos expuestos en los ejemplos 7 y 8 muestran claramente que el uso de catalizadores que comprenden tanto grupos ariloxilo como alquioxilo permite inesperadamente un aumento en la selectividad y en el rendimiento del procedimiento.

Ejemplo 9. Preparación de un éster de ácido 2-etilhexanoico y trietilenglicol en presencia del catalizador preparado tal como se da a conocer en el ejemplo 1a

Se cargan trietilenglicol (0,5 mol) y ácido 2-etilhexanoico (1,5 mol) a una razón molar de 1:3 en un matraz de dos bocas de 500 ml equipado con una trampa de Dean-Stark para la destilación y separación de una mezcla azeotrópica de agua-ácido. Se calienta la mezcla hasta 280°C, y entonces se añade el catalizador en una cantidad de 600 ppm. Se continúa la reacción durante 2 horas bajo agitación a una velocidad de 600 rpm. Durante la reacción, se destila la mezcla azeotrópica de agua-ácido. El ácido destilado se recircula al recipiente de reacción. Cuando se completa la reacción, el producto se separa mediante destilación a vacío.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 10 (comparativo) Preparación de un éster de ácido 2-etilhexanoico y trietilenglicol en presencia de un catalizador de tetrafenóxido de titanio

El procedimiento se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 9. Se usa tetrafenóxido de titanio como catalizador en una cantidad de 800 ppm.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 11 (comparativo) Preparación de un éster de ácido 2-etilhexanoico y trietilenglicol en presencia de un catalizador de tetraisopropóxido de titanio

El procedimiento se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 9. Se usa tetraisopropóxido de titanio como catalizador en una cantidad de 800 ppm.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

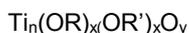
Tabla 2. Resultados de la síntesis de un éster de ácido 2-etilhexanoico y trietilenglicol

Ejemplo n.º	Catalizador	Cantidad de catalizador, ppm	Tasa de conversión de trietilenglicol, %	Tiempo de reacción, h
9	Preparado tal como se describe en el ejemplo 1a	600	100,0	2
10 (comparativo)	Tetrafenóxido de titanio	800	100,0	3
11 (comparativo)	Tetraisopropóxido de titanio	800	100,0	2,5

- 5 Los datos en los ejemplos 9-11 muestran claramente que el uso de catalizadores que comprenden tanto grupos ariloxilo como alquinoxilo conduce inesperadamente a una tasa de conversión de alcohol muy alta a una cantidad significativamente inferior de un catalizador, y un tiempo de procedimiento más corto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar ésteres de ácido carboxílico, que comprende la esterificación de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un catalizador que contiene titanio seleccionado de compuestos de fórmula general:



en la que

n es un número entero de desde 1 hasta 4;

y es un número entero de desde 0 hasta 6;

x puede ser igual o diferente y es un número entero de desde 2 hasta 8;

R es un alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₈; R' es arilo que comprende opcionalmente un sustituyente donador de electrones;

o una mezcla de los mismos,

con la condición de que si n es 1, entonces x es 2 e y es 0; y,

si n>1, entonces los compuestos comprenden al menos dos grupos alcoxilo y dos grupos ariloxilo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que R' es fenilo que comprende opcionalmente un sustituyente donador de electrones.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el sustituyente donador de electrones es un grupo alquilo C₁-C₆, arilo, alcoxilo C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la parte de alquilo en el sustituyente donador de electrones es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, isopentilo, terc-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, isohexilo, 2,2-dimetilbutilo, sec-hexilo o terc-hexilo.

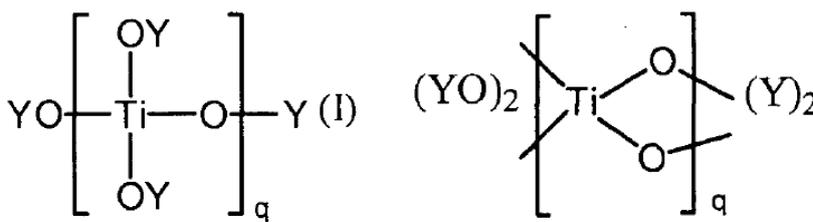
5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el arilo es fenilo.

6. Procedimiento según 1, en el que R es alquilo C₁-C₆.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que R es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, isopentilo, terc-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, isohexilo, 2,2-dimetilbutilo, sec-hexilo o terc-hexilo.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que x es el mismo y es un número entero de desde 2 hasta 5.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador es un compuesto de fórmula general (I) o (II):



en las que

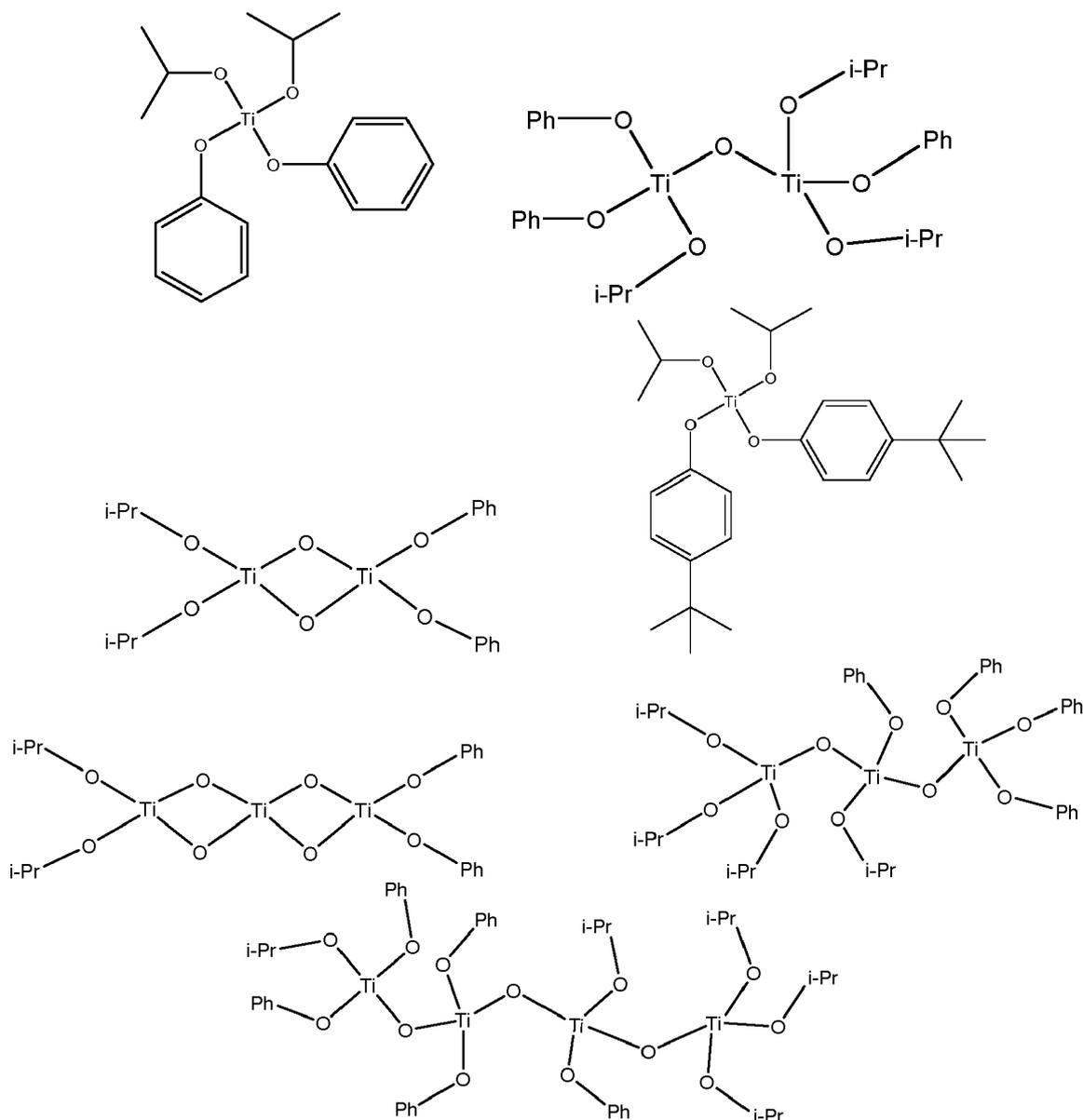
q es un número entero de desde 1 hasta 4;

Y es independientemente R o R'; en las que R o R' es tal como se define en la reivindicación 1, o una mezcla de los mismos;

5 con la condición de que los compuestos de fórmula general (I) y (II) comprendan al menos dos grupos alquiloilo y dos ariloilo.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador es un compuesto seleccionado de:

10



15

11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el catalizador es diisopropoxidifenoxititanio.

12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el catalizador es diisopropoxidi(p-*tert*-butil)fenoxititanio.

20 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el ácido carboxílico es un ácido carboxílico mono o polibásico saturado o insaturado que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica.

14. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el ácido carboxílico es un ácido carboxílico aromático o alifático.

25

15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el ácido carboxílico comprende de 3 a 18 átomos de

carbono.

- 5 16. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el ácido carboxílico es ácido 2-etilhexanoico, tereftálico, isoftálico, ftálico, benzoico, acrílico, metacrílico, esteárico, adípico, succínico, sebácico, crotónico, cinamónico, linólico, oleínico, linolénico, maleico, fumárico, palmítico, láurico, o ácido palmitoleico.
- 10 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el alcohol es un alcohol monohidroxilado o polihidroxilado que tiene una estructura lineal o ramificada y que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de O, S o N.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el alcohol comprende de 1 a 18 átomos de carbono.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el alcohol comprende de 2 a 8 átomos de carbono.
- 15 20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que el alcohol es n-butanol, sec-butanol, isobutanol, alcohol n-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol isoamílico, n-octanol, 2-etilhexanol, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol.
- 20 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la esterificación se realiza a una razón molar de grupo carboxílico/hidroxilo de desde 5:1 hasta 1:5, en el que se toma en exceso un reactivo que forma una mezcla azeotrópica con agua.
- 25 22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que la esterificación se realiza a la razón molar de grupo carboxílico/hidroxilo de desde 2:1 hasta 1:2.
23. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que la esterificación se realiza a la razón molar de grupo carboxílico/hidroxilo de desde 1,3:1 hasta 1:1,3.
- 30 24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la esterificación se realiza a una temperatura que oscila entre 100 y 300°C y bajo presión que proporciona la ebullición de la mezcla de reacción a dicha temperatura.
- 35 25. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que la esterificación se realiza a una temperatura que oscila entre 160 y 250°C.
26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que la esterificación se realiza a una temperatura que oscila entre 175 y 220°C.
- 40 27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la esterificación se realiza mediante destilación del azeótropo de agua hasta que cesa la formación de agua.
28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador se usa en una cantidad de 50 a 5000 ppm en peso de la mezcla de reacción.
- 45 29. Procedimiento según la reivindicación 28, en el que el catalizador se usa en una cantidad de 200 a 1000 ppm en peso de la mezcla de reacción.
- 50 30. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que el catalizador se usa en una cantidad de 500 a 700 ppm en peso de la mezcla de reacción.
31. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el éster es ftalato de di(2-etilhexilo).
- 55 32. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el éster es tereftalato de di(2-etilhexilo).
33. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el éster es acrilato de 2-etilhexilo.
- 60 34. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el éster es bis-(2-etilhexanoato) de trietilenglicol.

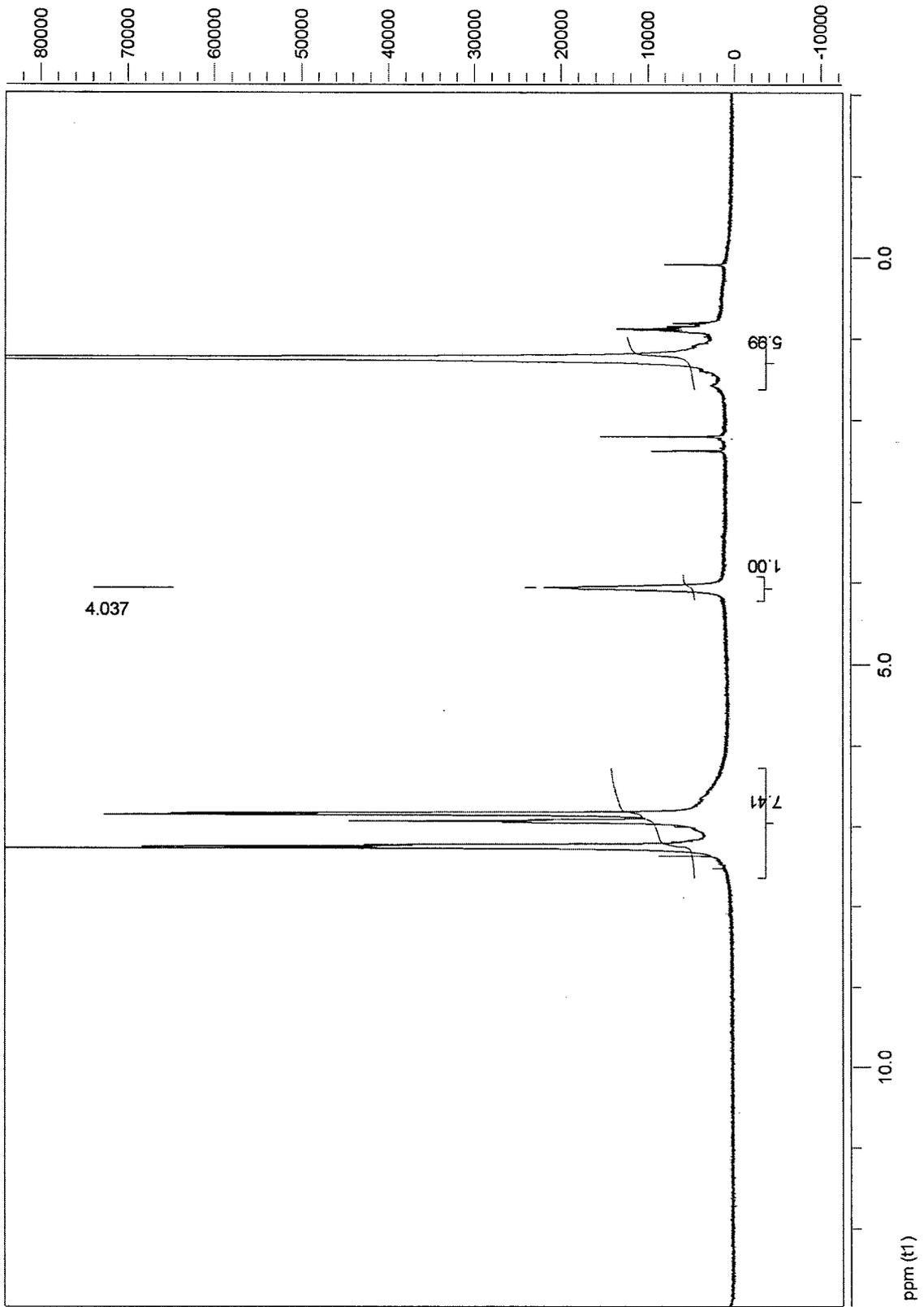


FIG. 1

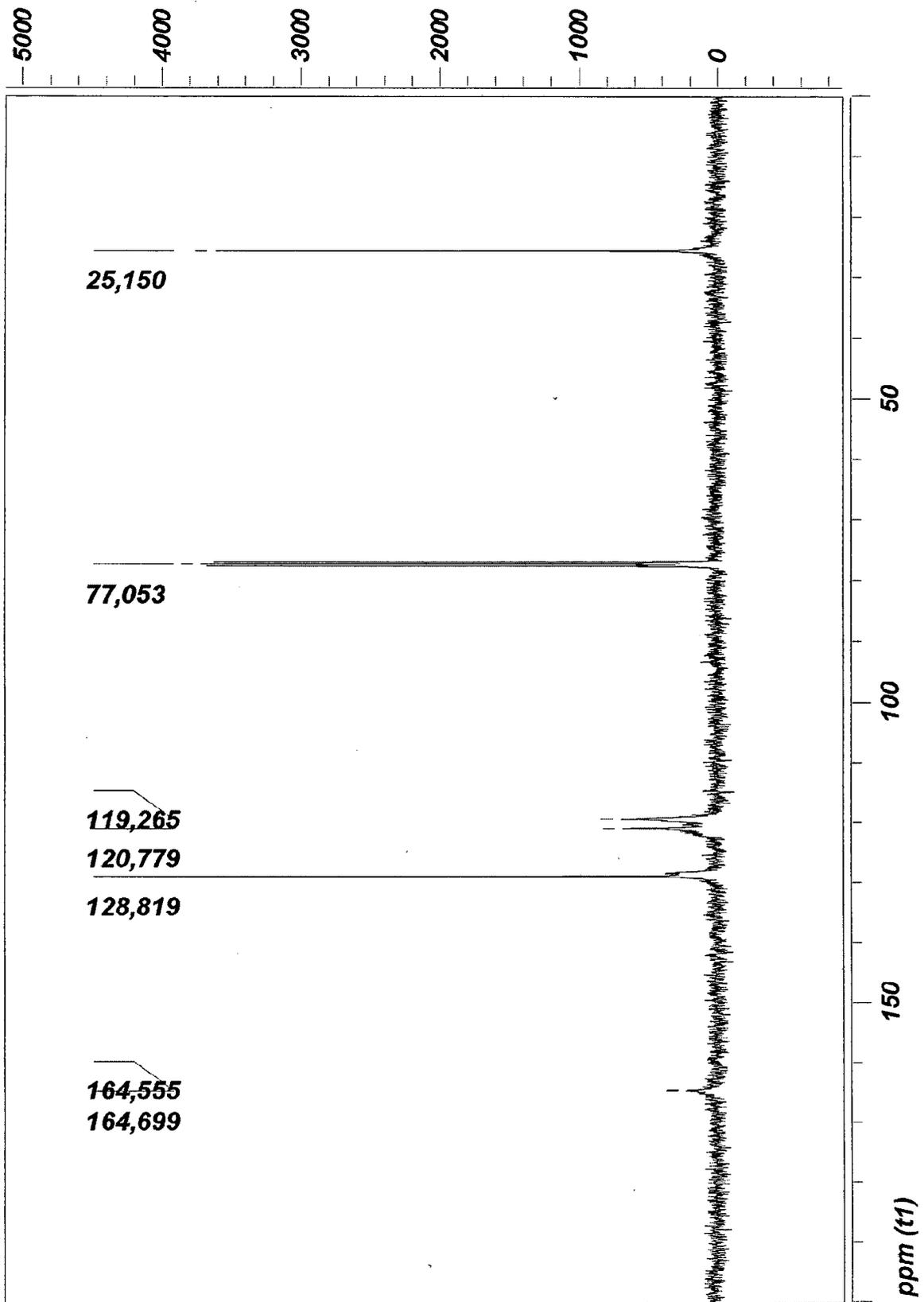


FIG. 2

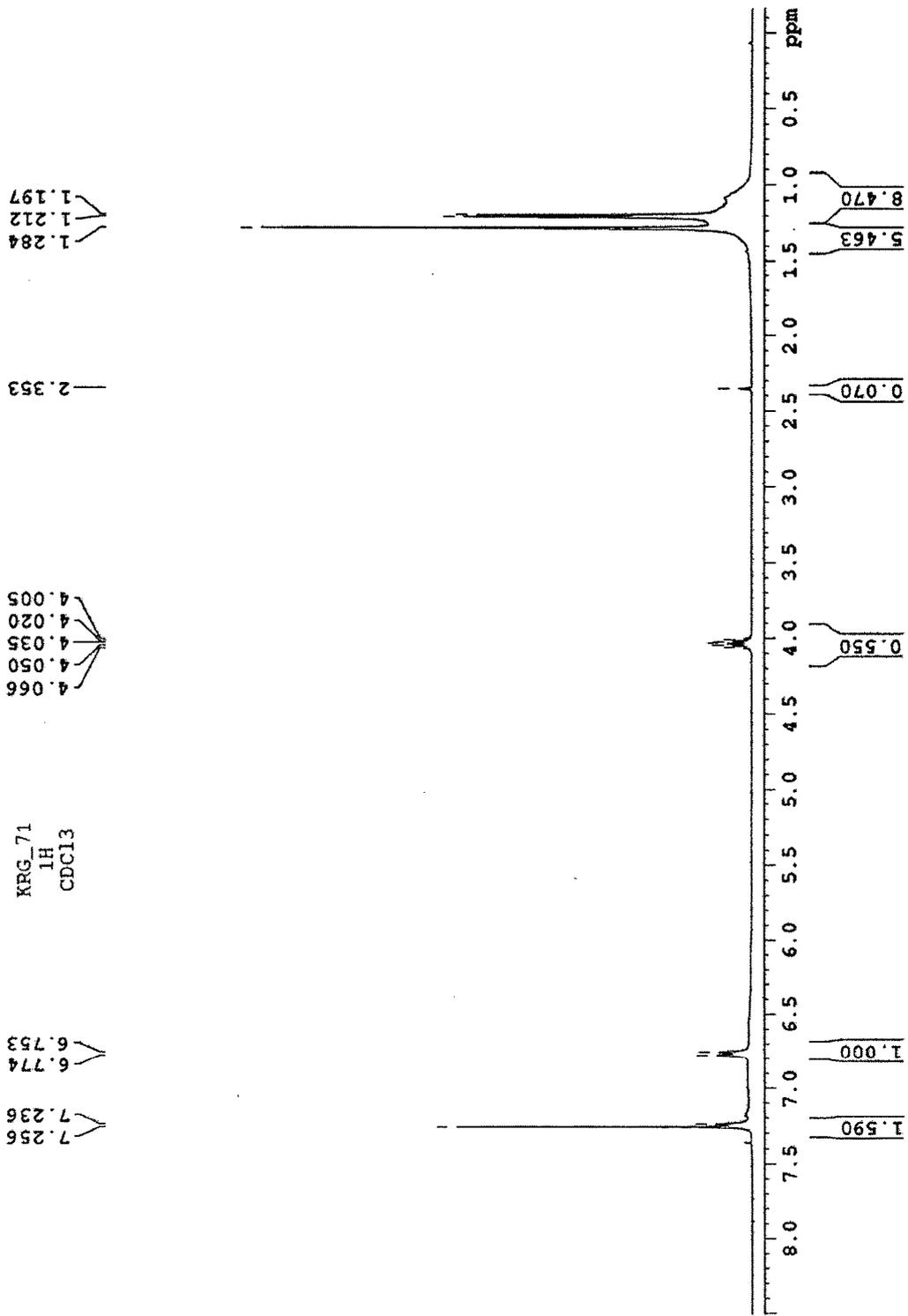


FIG. 3

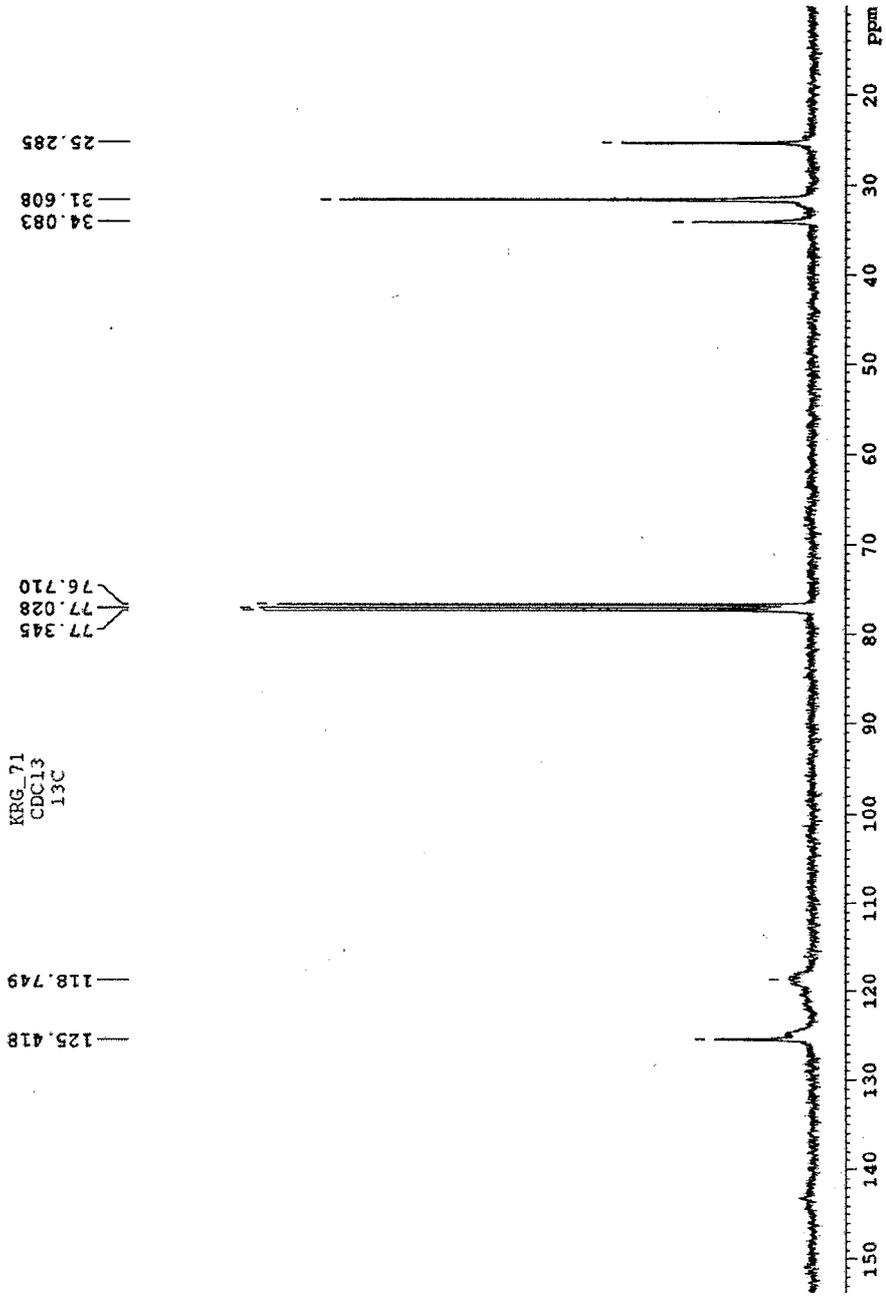


FIG.4

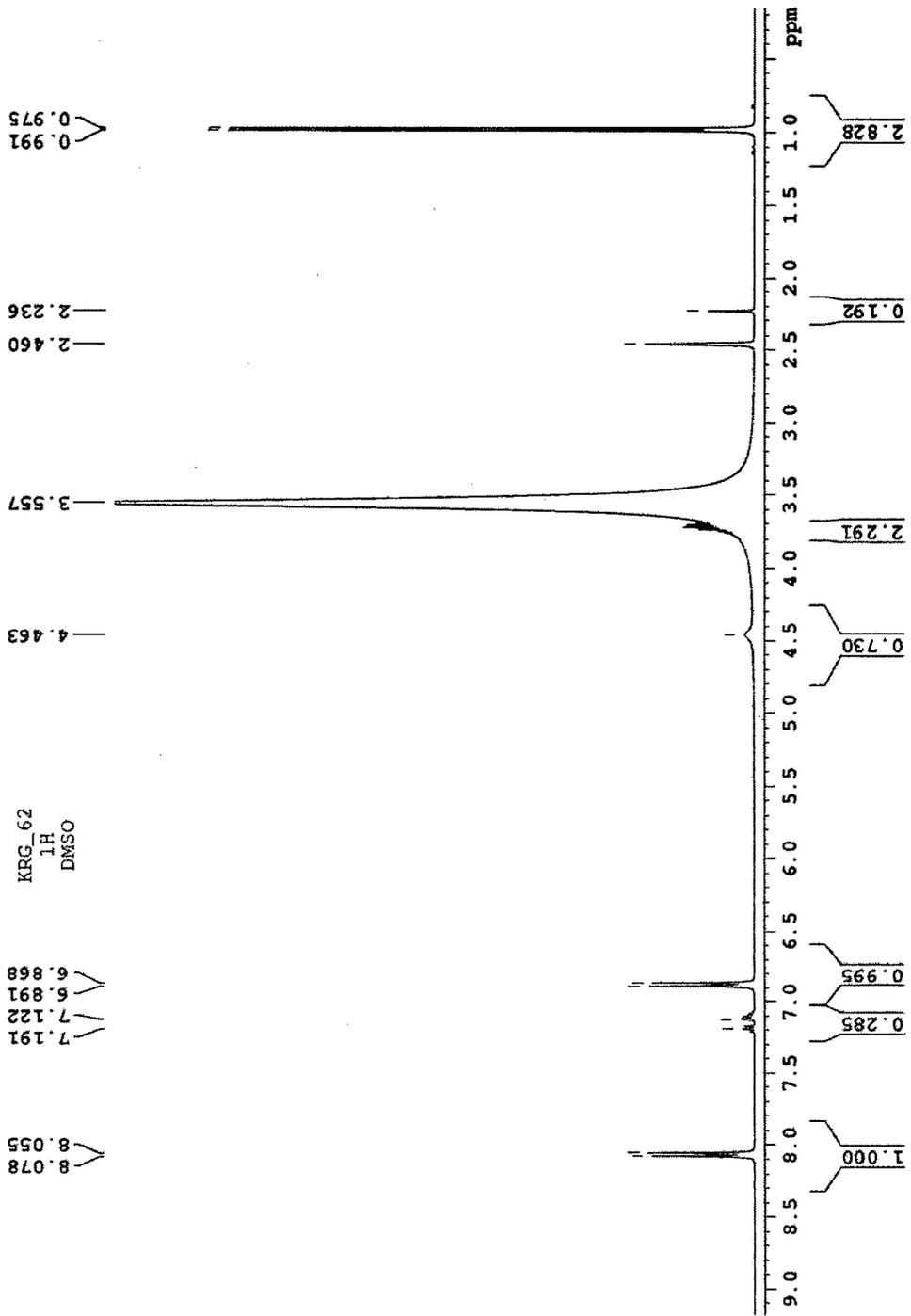


FIG. 5