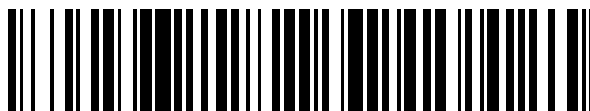


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 543**

51 Int. Cl.:

C07C 67/26 (2006.01)

C07C 41/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2010 E 10165317 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2277849**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 1-alkil-glicerol éteres**

30 Prioridad:

08.07.2009 DE 102009032235

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

25.02.2020

73 Titular/es:

**SCHÜLKE & MAYR GMBH (100.0%)
Robert-Koch-Strasse 2
22851 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

**BEILFUSS, WOLFGANG;
GRADTKE, RALF;
WEBER, KLAUS;
BALTHASAR, MARTIN y
STEFFEN, HEINZ-GEORG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 744 543 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de 1-alkil-glicerol éteres

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1-alkil glicerol éteres de alta calidad para su uso en productos cosméticos, farmacéuticos y domésticos. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación del 1-(2-etilhexil)glicerol éter.

El alkil glicerol éter específico, 1-(2-etilhexil) glicerol éter (etilhexilglicerol, antiguo nombre octoxiglicerol), es un aditivo multifuncional para preparaciones cosméticas y, con la marca registrada Sensiva® SC 50 (Schülke & Mayr GmbH, Norderstedt, República Federal de Alemania), se usa principalmente como principio activo desodorante, aditivo para el cuidado de la piel y potenciador del efecto para principios activos microbicidas seleccionados.

10 Según la técnica anterior, el etilhexilglicerol se obtiene a partir del 2-etilhexil glicidil éter por reacción catalizada por un ácido de Lewis con una alcanona inferior (p. ej., acetona) para dar 2,2-dialquil-4-(2-etilhexiloxi-metil)dioxolano y subsiguiente hidrólisis ácida (p. ej., con ácido sulfúrico) y destilación fraccionada. Este procedimiento constituye la base de la síntesis industrial del etilhexilglicerol. El procedimiento transcurre inevitablemente en más de una etapa, es técnicamente complejo, susceptible de perturbaciones (por ejemplo, en el caso de diferentes grados iniciales de las materias primas empleadas) y a menudo lleva a un olor desagradable del producto, que a su vez debe ser purificado a continuación, lo cual es complejo.

Procedimientos adicionales conocidos en la técnica anterior para la preparación de alkil glicerol éteres son:

1. la reacción de glicerol con un halogenuro de alquilo en presencia de una base,
2. la reacción de un alcohol con glicerol en presencia de un catalizador ácido, y
- 20 3. la reacción de un alcohol con glicerol usando un catalizador ácido o básico.

Estos procedimientos tienen numerosas desventajas:

- la preparación no transcurre de forma selectiva,
- se forman subproductos no deseados que afectan adversamente al rendimiento, color y olor y que tienen efectos toxicológicos inaceptables; estos subproductos se deben separar por destilación, lo cual es complejo,
- 25 - la manipulación de las materias primas implica riesgos, p. ej. el glicidol (2,3-epoxipropanol-1) tiene un efecto irritante local considerable sobre la piel y el tracto respiratorio, produce daños oculares graves y, en el caso de contacto frecuente, son posibles dermatitis y síntomas alérgicos,
- se produce un elevado contenido en sales,
- 30 - se producen grandes cantidades de productos residuales que no pueden ser utilizados y, consecuentemente, deben ser eliminadas, lo cual es caro,
- la calidad del producto final es inadecuada para una aplicación cosmética o farmacéutica, y
- a veces se necesitan plantas caras y con un gasto de mantenimiento elevado (p. ej., en el caso de reacciones presurizadas).

35 Según el documento JP 60 250 53, para preparar alkil glicerol éteres, en una primera etapa, se añade ácido acético a glicidil éter y agua. A continuación, el intermedio resultante se procesa en una segunda etapa con el fin de obtener el producto final. En este caso, en la primera etapa, se usan preferiblemente 5 a 7 moles de agua, con respecto a la cantidad cuantitativa de glicidil éter. La presencia de agua lleva a un tiempo de reacción relativamente largo y a un rendimiento espacio-tiempo bajo. El uso de menos de 3 moles de agua por mol de compuesto glicídico lleva, según la descripción en el documento JP 60 250 53, a la formación de subproductos de elevado punto de ebullición y a un bajo rendimiento del alkil glicerol éter deseado.

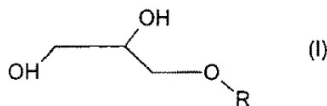
Según el documento JP 581 340 49, en una primera etapa, se hace reaccionar un glicidil éter con un anhídrido ácido en presencia de un ácido, tal como, por ejemplo, un ácido de Lewis, preferiblemente a 20 a 40°C. Se forma un glicerol éter diacilado. Este se hidroliza a continuación. En la primera etapa es necesario un control de temperatura estricto. Además, el anhídrido debe ser utilizado en exceso, lo cual no es económico.

45 Según el documento JP 2002 114 727, para preparar un glicerol éter, se introduce inicialmente una mezcla de ácido carboxílico, base y agua, se añade glicidil éter y se abre el grupo epóxido. En este procedimiento, se usan preferiblemente 10 moles de agua por mol de glicidil éter, razón por la que este procedimiento también tiene una velocidad de reacción baja y un rendimiento espacio-tiempo bajo.

50 Por lo tanto, hay una necesidad de un procedimiento mejorado para la preparación de 1-alkil glicerol éteres tales como el etilhexilglicerol, que no tenga las desventajas de la técnica anterior, que sea más económico y, en particular, que produzca un producto de elevada calidad.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que el 1-alkil glicerol éter se puede preparar a escala industrial mediante un procedimiento que ofrece ventajas significativas sobre la técnica anterior.

En una primera etapa (a) del procedimiento según la invención, los alquil glicidil éteres se hacen reaccionar con ácidos carboxílicos inferiores, sus ésteres o sus anhídridos con apertura de anillo para obtener los derivados acil alquil glicerol éter. En una segunda etapa (b) se escinden los grupos acilo. Consecuentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un 1-alquil glicerol éter de la fórmula (I)

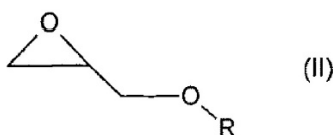


5

en el que

(a) se introduce inicialmente un ácido carboxílico seleccionado entre ácido fórmico y ácido acético, un éster del ácido carboxílico seleccionado entre un éster del ácido fórmico y un éster del ácido acético, y/o un anhídrido de un ácido carboxílico seleccionado entre anhídrido acético o anhídrido succínico, se añade una cantidad catalítica de un ácido que tenga un valor de pKa < 4 y que no sea carboxílico, la mezcla se calienta hasta de 50 a 120°C, a continuación se añade en porciones el alquil glicidil éter de la fórmula (II)

10



15

en la que R es un grupo alquilo de C₃ a C₁₈, de forma que la relación molar entre el alquil glicidil éter de la fórmula (II) y (x) el ácido carboxílico, (y) el éster de un ácido carboxílico y/o (z) el anhídrido del ácido carboxílico está en el intervalo de 1:1 a 1:3, y que la mezcla de reacción comprende como máximo 0,9 moles de agua por mol del alquil glicidil éter de fórmula (II) utilizado; y dicha mezcla de reacción con bajo contenido en agua se hace reaccionar a una temperatura de más de 40°C para dar un alquil glicerol éter acilado; y (b), el alquil glicerol éter acilado se transesterifica por adición de una cantidad molar en exceso de un alcohol alifático que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, se destilan el alquil éster resultante del ácido carboxílico y del alcohol alifático y el exceso de alcohol alifático y a continuación se neutraliza con un agente alcalinizante seleccionado entre un hidróxido de un metal alcalino, un hidróxido de un metal alcalinotérreo y/o un carbonato o hidrógenocarbonato de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, y se destila por destilación fraccionada con el fin de obtener el alquil glicerol éter de la fórmula (I).

20

Preferiblemente, el procedimiento según la invención se realiza en atmósfera de un gas inerte, tal como, p. ej., en una atmósfera de nitrógeno.

25

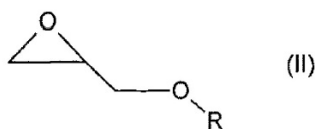
En un modo de realización posible, según la invención, un 1-alquil glicerol éter no óptimamente puro, p. ej. procedente de una producción anterior, se puede añadir en la etapa (a) y/o en la etapa (b) y entonces pasar por un procesado.

Preferiblemente, en las etapas (a) y (b) (y en particular durante la preparación del 1-(2-etilhexil) glicerol éter), no se usan disolventes adicionales. Durante la preparación de p. ej. glicerol éteres sólidos, o cuando se usan glicidil éteres viscosos o sólidos, es posible añadir un disolvente inerte.

30

Etapa (a)

En la etapa (a), se acila el glicidil éter de la fórmula



35

R es preferiblemente un grupo alquilo de C₃ a C₁₈, más preferiblemente un grupo alquilo de C₆ a C₁₂, lo más preferiblemente un grupo alquilo de C₈, en particular un grupo 2-etil-hexilo. Ejemplos alternativos adicionales de R son p. ej. propilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, mentilo, octadecilo, hexadecilo y 9-octadecenilo. Según la invención, también es posible usar mezclas de los glicidil éteres especificados.

Se prefiere que la relación molar entre el alquil glicidil éter de la fórmula (II) y (x) el ácido carboxílico, (y) el éster y/o (z) el anhídrido esté en el intervalo de 1:0,5 a 1:10, preferiblemente de 1:1 a 1:3. Se prefiere particularmente que la relación molar sea de aproximadamente 1:2.

40

Es evidente para el experto en la técnica que, cuando se usa un anhídrido, se obtienen glicerol éteres diacilados principalmente, mientras que cuando se usa el ácido carboxílico o el éster, se forman principalmente éteres de glicerol monoacilados.

Los ácidos fuertes usados en la etapa (a) tiene un valor de pKa de < 4, preferiblemente < 3. Para los objetivos de la descripción de la presente invención, los ácidos carboxílicos con un valor de pKa < 4 (tales como el ácido fórmico, valor de pKa = 3,75) se consideran que son ácidos carboxílicos (x) y no ácidos fuertes. Esto significa que, según la invención, se prescribe la presencia de un ácido fuerte que no sea un ácido carboxílico.

- 5 El ácido fuerte usado en la etapa (a) puede ser un ácido inorgánico muy fuerte, en particular ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, un ácido orgánico, en particular un ácido alquilsulfónico o un ácido arilsulfónico, o un ácido sólido o polimérico, en particular un intercambiador de cationes ácido. Se da preferencia al uso de ácidos fuertes con bajo contenido en agua, tal como el ácido sulfúrico de fuerza 96%. También es posible usar mezclas de ácidos fuertes. Preferiblemente, la etapa (a) tiene lugar en ausencia de ácidos halogenados, tales como el ácido clorhídrico, ya que en su presencia la formación de compuestos organohalogenados (adicionales) no deseados no puede ser controlada.

La relación molar alquil glicidil éter:ácido carboxílico está preferiblemente en el intervalo de 1:0,5 a 1:10, preferiblemente 1:1 a 1:3, de forma particular preferiblemente de aproximadamente 1:2, como forma alternativa de forma particular preferiblemente de aproximadamente 1:1.

- 15 Según la invención, se prefiere que el ácido fuerte y el ácido carboxílico se introduzcan inicialmente y a continuación se añada el glicidil éter. En este modo de realización, la fracción del ácido fuerte en la mezcla de reacción puede ser de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, en particular preferiblemente 1 a 3% en peso, con respecto a la mezcla del componente ácido carboxílico y ácido fuerte.

- 20 Alternativamente, el procedimiento puede implicar la mezcla del ácido fuerte con el glicidil éter y añadirlo al ácido carboxílico. Sin embargo, experimentos en los que el glicidil éter y el ácido sulfúrico se introdujeron inicialmente condujeron a fracciones mayores de di- y polímeros. Además, el rendimiento fue considerablemente inferior (50% de producto bruto), y finalmente no es favorable calentar el glicidil éter con, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado.

- 25 El procedimiento según la invención se caracteriza por la ausencia de agua en la etapa (a). Preferiblemente, la mezcla de reacción en la etapa (a) comprende menos de 1 mol de agua por mol del alquil glicidil éter de la fórmula (II) usado, tal como 0,9 moles como máximo, más preferiblemente 0,7 moles como máximo, lo más preferiblemente 0,5 moles como máximo de agua, con respecto a la cantidad cuantitativa del alquil glicidil éter de la fórmula (II) usado.

Dicho de otra forma, el contenido de agua en la etapa (a) es preferiblemente de menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, tal como, por ejemplo, menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso o, en particular, menos de 1% en peso, con respecto a la mezcla de reacción (que comprende el glicidil éter de la fórmula (II) más (x), (y) y/o (z) y, opcionalmente, agua).

- 30 La reacción del 2-etilhexil glicidil éter con ácido fórmico en la relación molar 1:2 produjo, cuando se usó ácido fórmico puro (pureza > 99% en peso), un producto de alta calidad con elevado rendimiento. Cuando se usó ácido fórmico acuoso (85% en peso), el rendimiento fue comparable al de la reacción con ácido fórmico "puro", aunque el olor del producto final fue en algunos aspectos peor, pero completamente utilizable, p. ej. en aplicaciones industriales. Cuando se usó ácido fórmico con un contenido de 50% en peso (correspondiente a un contenido de agua de 25% en peso o 5,1 moles de agua por mol de glicidil éter), el rendimiento y el olor no fueron ya aceptables. La reacción con ácido fórmico con un contenido > 80% en peso, preferiblemente > 85% en peso, en particular > 90% en peso o > 95% en peso, tal como > 98% en peso, o > 99% en peso como componente ácido carboxílico (x) produce, por lo tanto, un olor mejor en el producto final que el ácido fórmico diluido y, por lo tanto, se prefiere.

- 40 La reacción en la etapa (a) tiene lugar preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 55 a 110°C, más preferiblemente de 60 a 105°C, en particular a aproximadamente 65°C.

- 45 Preferiblemente, en el procedimiento según la invención, en la etapa (a), el procedimiento implica inicialmente introducir el ácido carboxílico, el éster del ácido carboxílico y/o el anhídrido del ácido carboxílico, añadir el ácido fuerte y calentar la mezcla del ácido carboxílico y el ácido fuerte hasta de 50 a 120°C, preferiblemente a entre 55 a 110°C, lo más preferiblemente a entre 60 a 105°C, en particular aproximadamente a 65°C. El alquil glicidil éter de la fórmula (II) se añade entonces, preferiblemente en porciones y en particular gota a gota. Durante la adición, agitando si es necesario, la temperatura de la mezcla es preferiblemente de al menos 45°C, en particular al menos 50°C y/o preferiblemente no excede de 150°C, más preferiblemente de 120°C, lo más preferiblemente de 100°C.

- 50 La temperatura de reacción es, por ejemplo, de aproximadamente 65°C: se introduce inicialmente ácido fórmico, se añade ácido sulfúrico, se calienta la mezcla a 65°C y, con agitación a 65°C, se añade el glicidil éter, controlando la adición, mediante enfriamiento, de forma que no se exceda una temperatura de reacción de 70°C. La reacción se mantiene a la menor temperatura posible con el fin de evitar la posible descomposición del ácido fórmico a CO y agua.

- 55 En la etapa (a), se pueden añadir agentes de retención de agua, por ejemplo cloruro de calcio, sulfato de sodio o sulfato de magnesio, y partículas porosas para la retención de agua, tales como tamiz molecular. Como los anhídridos de ácido carboxílico (y) y los ésteres de ácido carboxílico (z) posibles como reactivos se enlazan con el agua, en el caso de utilizarlos se prefiere no añadir los agentes de retención de agua especificados.

Etapa (b)

En la etapa (b), el glicerol éter acilado se hace reaccionar con el fin de obtener el 1-alkil glicerol éter de la fórmula (I). En este caso, es posible que, en la etapa (a), el glicerol éter acilado se procese y este se use en la etapa (b). Sin embargo, se prefiere que, en la etapa (b), el producto de la etapa (a) se use sin procesar el glicerol éter acilado.

5 En un modo de realización preferido de la etapa (b), que se denomina (b) (i) a continuación en la presente memoria, la reacción tiene lugar debido al hecho de que el alkil glicerol éter acilado se hidroliza con un agente alcalinizante a un pH > 7 y a continuación se neutraliza y se somete a destilación fraccionada con el fin de obtener el 1-alkil glicerol éter de la fórmula (I). El aislamiento del 1-alkil glicerol éter tiene lugar por destilación fraccionada. El procedimiento de reacción en la etapa (b) (i) tiene lugar preferiblemente hidrolizando el alkil glicerol éter acilado con un hidróxido de metal alcalino acuoso a una temperatura en el intervalo de 20°C a 80°C.

10 En el modo de realización (b) (i), puede tener lugar la hidrólisis del glicerol éter acilado con un hidróxido de metal alcalino acuoso (p. ej., a temperatura ambiente o a temperatura superior, tal como p. ej. 40°C u 80°C). Sin embargo, la etapa (b) del procedimiento (y en particular la transesterificación del glicerol éter acilado con alcohol a éster de ácido carboxílico según (b) (ii)) también tiene lugar preferiblemente en condiciones de bajo contenido de agua, como se ha explicado anteriormente.

15 En un modo de realización preferido alternativamente de la etapa (b), que se denomina (b) (ii) a continuación en la presente memoria, la reacción (preferiblemente catalizada con un ácido), tiene lugar por transesterificación añadiendo una cantidad molar en exceso de un alcohol alifático que tiene 1 a 4 átomos de carbono, y destilando el alkil éter resultante del ácido carboxílico y del alcohol alifático y el exceso de alcohol alifático. En un modo de realización preferido, el glicerol éter acilado está presente en la vasija de reacción y se añade el alcohol, lo que tiene la ventaja de que el producto de reacción permanece tal como se obtiene en la vasija de reacción. Entonces, la cantidad catalítica del ácido fuerte restante en la disolución de reacción se neutraliza con un agente alcalinizante, y a continuación la mezcla de reacción se destila por destilación fraccionada con el fin de obtener el alkil glicerol éter de la fórmula (I).

Se prefiere el modo de realización (b) (ii) del procedimiento según la invención sobre el modo de realización (b) (i).

25 En la etapa (b) (ii), se da preferencia a trabajar en condiciones de bajo contenido de agua. El contenido de agua en la etapa (b) es preferiblemente de menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, tal como, por ejemplo, menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso o en particular menos de 1% en peso, con respecto a la mezcla de reacción.

30 En la etapa (b) (ii), el alcohol alifático usado puede ser, por ejemplo, etanol o metanol. Aquí se prefiere el metanol. También es posible usar mezclas de alcoholes alifáticos.

35 El procedimiento de reacción en la etapa (b) (ii) puede tener lugar de forma que, antes de la transesterificación, la mezcla se enfría hasta una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del alcohol alifático (alternativamente, por debajo de la temperatura de ebullición del éster que se forma). En este caso, el procedimiento típicamente implica, después de la adición de la cantidad total del glicidil éter en la etapa (a), al final de la reacción, agitar durante un cierto tiempo, tal como, p. ej. 1 hora, a la temperatura de reacción óptima. Sólo entonces se enfría la mezcla de reacción (p. ej. por enfriamiento por aire o enfriamiento por agua) hasta una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del alcohol usado para la transesterificación (o la del éster que se forma), de forma que la planta en la etapa (b) (ii) pueda ser operada de forma segura.

40 Durante una separación por destilación, en el caso de procedimiento en un solo recipiente, debe tenerse en cuenta lo siguiente: después de la reacción del glicidil éter con, por ejemplo, el ácido carboxílico (x) (= etapa (a)), se añade alcohol al glicerol éter acilado (= etapa (b) (ii)). El éster del ácido carboxílico y del alcohol se elimina del equilibrio por destilación. Si la transesterificación ha terminado y si el éster del ácido carboxílico y del alcohol se ha eliminado cuantitativamente, el alcohol restante se elimina por destilación. La cantidad catalítica del ácido fuerte se neutraliza a continuación. En este momento, el 1-alkil glicerol éter puede destilarse (por ejemplo, a vacío). Con el fin de ser capaz de realizar la separación de forma útil, el éster del ácido carboxílico y del alcohol debe tener un punto de ebullición que está significativamente por debajo de los puntos de ebullición de los otros componentes. Esto asegura que este éster puede ser eliminado del equilibrio, es decir que la transesterificación tiene lugar.

El siguiente resumen lista ejemplos de las diferencias de temperatura de ebullición entre el alcohol y el éster.

Ácido carboxílico (x)	Alcohol	Éster	Δ [K] ¹
Ácido fórmico	Metanol	Formiato de metilo	32
Ácido fórmico	Etanol	Formiato de etilo	25

¹ Diferencia en la temperatura de ebullición (p. eb.alcohol – p. eb.éster).

50 Para una diferencia de temperatura de $\Delta > 20$ K, la eliminación cuantitativa del éster por destilación del equilibrio en este procedimiento es económicamente sencilla de un modo particular. La tabla anterior muestra que, como ácido

carboxílico (x) en la etapa (a), particularmente el ácido fórmico es preferiblemente el más adecuado, y como alcohol en la etapa (b) (ii) el metanol es el más adecuado. El etanol como alcohol en la etapa (b) (ii) es una alternativa a pesar de sus costes superiores, un volumen molar mayor y, por lo tanto, un menor rendimiento para el mismo tamaño de lote, etc. debido a su menor toxicidad.

- 5 En un modo de realización particularmente preferido (que se refiere a continuación en la presente memoria como procedimiento en un solo recipiente, la transesterificación (b) (ii) tiene lugar en el mismo contenedor de reacción en el que la reacción (a) ha tenido lugar. En este caso, en la etapa (b) -después de destilar los componentes de bajo punto de ebullición- el producto bruto se neutraliza con un agente alcalinizante, tal como NaOH, y sometido a destilación fraccionada a vacío. Preferiblemente, en la etapa (a), no se usan ácidos de Lewis como ácidos fuertes ya que pueden llevar a subproductos no deseados, especialmente en el caso del procedimiento en un solo recipiente descrito.

Independientemente de si el procedimiento en la etapa (b) es según (i) o (ii), se prefiere que, después de la destilación fraccionada en la etapa (b) (i) o (b) (ii), se añada un estabilizante al 1-alkil glicerol éter de la fórmula (I).

- 15 El agente alcalinizante en la etapa (b) (i) o (b) (ii) puede ser, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, un óxido o hidróxido de metal alcalinotérreo, tal como hidróxido de calcio u óxido de calcio y/o un carbonato o hidrógenocarbonato de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Se da preferencia a la utilización de una disolución acuosa concentrada de hidróxido de sodio y/o de hidróxido de potasio.

- 20 Se supone que el contenido de compuesto organohalogenado (AOX) en el producto del procedimiento en un solo recipiente según la invención se reduce como resultado de la destilación de un producto bruto que contiene inevitablemente sal (ácido fuerte de la neutralización + agente alcalinizante). Si se desea, puede aumentarse el contenido de sal y/o es posible añadir aditivos reductores del organohalógeno (p. ej., carbonato de metal alcalino, hidrógenocarbonato de metal alcalino).

Los alkil glicidil éteres preferidos tienen un contenido de al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, particularmente preferible de al menos 99% en peso.

- 25 Siguiendo el procedimiento de producción industrial habitual, el producto resultante puede estar contaminado con compuestos clorados orgánicos que se originan a partir de las materias primas (glicidil éter, preparado a partir de epiclorohidrina y 2-etilhexil-alcohol) y son difíciles de eliminar por destilación. En este procedimiento conocido, el producto final no entra en contacto en ningún momento con un medio de reacción alcalino que podría llevar a la degradación de los compuestos organohalogenados. Por el contrario, la invención se basa, entre otros, en el hecho de que el procedimiento según la invención incluye preferiblemente el tratamiento con un agente alcalinizante (p. ej., para la neutralización del catalizador ácido). En este caso, el tratamiento con el agente alcalinizante se realiza de forma que (variación opcional en la cantidad, la temperatura, el tiempo de tratamiento), la degradación del compuesto organohalogenado tiene lugar de forma dirigida, sin pérdidas en el rendimiento y en la calidad del producto final.

El procedimiento según la invención ofrece las siguientes ventajas:

- 35 - económicas,
- alto rendimiento,
- alta selectividad,
- posibilidad de procedimiento en un solo recipiente, es decir sin intermedios que deban ser aislados, almacenados o manipulados de otra forma,
40 - alta calidad del producto final (en particular en lo que se refiere al color, olor, estabilidad, impurezas),
- el tipo y la cantidad de impurezas se reducen significativamente (p. ej., glicidil éter, 2-etilhexanol, compuestos organohalogenados), en particular el 1,3-bis(2-etilhexiloxi)propan-2-ol, que es difícil de separar por destilación, se forma en una cantidad apenas detectable durante la reacción descrita,
- bajo potencial de interrupción del procedimiento (p. ej., como resultado de fluctuaciones de calidad en las materias primas),
45 - bajo gasto en la adquisición y el almacenamiento de las materias primas, el suministro y mantenimiento de las plantas, la preparación y limpieza de las plantas y la eliminación de los residuos,
- se obtiene un producto con bajo contenido en productos organohalogenados, preferiblemente sin organohalogenados,
- sin utilización (ni eliminación) de disolventes adicionales, incluido el agua,
50 - comparativamente, se producen pequeñas cantidades de productos residuales no utilizables,
- posible utilización económica de los productos de reacción (p. ej., ésteres de ácido carboxílico),
- reutilización de los reactivos después de la posible separación (p. ej., alcoholes inferiores, posiblemente contaminados por el éster del ácido carboxílico; p. ej., reutilización del éster de ácido carboxílico de la etapa (b) en la etapa (a)),
55 - condiciones de reacción comparativamente suaves,
- volumen de reacción compacto (volumen de reacción comparativamente bajo para rendimientos elevados, p. ej. aproximadamente 875 g de materias primas producen 320 g de producto final en el procedimiento en un solo recipiente,
- elevado rendimiento espacio/tiempo,

- posible utilización de capacidad de planta elevada, y
- tiempos de reacción comparativamente cortos.

5 Las ventajas de la invención son evidentes en particular a partir de los ejemplos siguientes. Las investigaciones muestran que la reacción con ácido fórmico de fuerza de 100% produce un mejor olor del producto final que con ácido fórmico diluido.

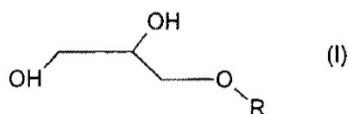
Ejemplos

10 Se calentaron 4 moles de ácido fórmico (concentración de 98%, BASF) y 2 g de ácido sulfúrico concentrado hasta 80°C y se mezclaron con una cantidad total de 2 moles de 2-etilhexil glicidil éter de tal forma que no se superara la temperatura de reacción de 100°C. La mezcla se agitó a continuación durante una hora adicional a 95°C, a continuación se enfrió hasta 60°C, se mezcló con un exceso molar (9 moles) de metanol y el formiato de metilo se destiló mediante una columna. El residuo se neutralizó con NaOH y se destiló a vacío. Esto produjo un producto claro, incoloro, con poco olor (2-etilhexil glicerol éter) con un rendimiento de 78,1%. El producto tenía una pureza de 99,5%.

15 En un experimento adicional según la invención, se realizó la transesterificación en la etapa (b) con etanol. El rendimiento fue de 65,7%. En un experimento comparativo correspondiente (en la etapa (a) sin ácido sulfúrico) en el que se realizó la transesterificación en la etapa (b) de forma similar con etanol, el rendimiento fue solo 56,7%.

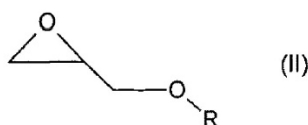
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de un 1-alkil glicerol éter de la fórmula (I)



en la que

- 5 (a) se introduce inicialmente un ácido carboxílico seleccionado entre ácido fórmico y ácido acético, un éster del ácido carboxílico seleccionado entre un éster del ácido fórmico o un éster del ácido acético, y/o un anhídrido de un ácido carboxílico seleccionado entre anhídrido acético o anhídrido succínico, se añade una cantidad catalítica de un ácido que tiene un valor de $pK_a < 4$ y que no es un ácido carboxílico, se calienta la mezcla hasta de 50 a 120°C, a continuación se añade en porciones el alquil glicidil éter de la fórmula (II)



10 en la que R es un grupo alquilo de C_3 a C_{18} , de forma que la relación molar entre el alquil glicidil éter de la fórmula (II) y (x) el ácido carboxílico, (y) el éster del ácido carboxílico y/o (z) el anhídrido del ácido carboxílico está en el intervalo de 1:1 a 1:3, y que la mezcla de reacción comprende como máximo 0,9 moles de agua por mol del alquil glicidil éter de la fórmula (II) usado; y dicha mezcla de reacción con bajo contenido de agua se hace reaccionar a una temperatura de más de 40°C para dar un alquil glicerol éter acilado; y

- 15 (b) el alquil glicerol éter acilado se transesterifica añadiendo una cantidad molar en exceso de un alcohol alifático que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, se destilan el alquil éster del ácido carboxílico y del alcohol alifático resultante y el exceso de alcohol alifático, y a continuación se neutraliza con un agente alcalinizante seleccionado entre un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un carbonato o hidrógenocarbonato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, y se destila por destilación fraccionada con el fin de obtener el alquil glicerol éter de la fórmula (I).
- 20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que R es un grupo alquilo de C_6 a C_{12} .

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que R es un grupo 2-etilhexilo.

25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación molar entre el alquil glicidil éter de la fórmula (II) y (x) el ácido carboxílico, (y) el éster del ácido carboxílico y/o (z) el anhídrido del ácido carboxílico es 1:2.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ácido que tiene un valor de $pK_a < 4$ añadido en la etapa (a) se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico, un ácido alquilsulfónico o un ácido arilsulfónico o un intercambiador de cationes ácido.

30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla de reacción en la etapa (a) comprende como máximo 0,5 moles de agua por mol del alquil glicidil éter de la fórmula (II) usado.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa (a) tiene lugar con la adición de agentes de retención de agua elegidos entre cloruro de calcio, sulfato de sodio o sulfato de magnesio.

35 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el agente alcalinizante en la etapa (b) es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio y óxido de calcio.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el agente alcalinizante en la etapa (b) es una disolución acuosa concentrada de hidróxido de sodio y/o de hidróxido de potasio.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que, antes de la transesterificación en la etapa (b), la mezcla se enfría hasta una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del alcohol alifático.

40 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que, después de la destilación fraccionada en la etapa (b), se añade un estabilizante al 1-alkil glicerol éter de la fórmula (I).