

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 389**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2015 PCT/EP2015/058482**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162079**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2015 E 15720628 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3134380**

54 Título: **Procedimiento para producir ésteres de ácido carboxílico en presencia de un líquido iónico y un catalizador de esterificación ácido y su uso como plastificante**

30 Prioridad:

22.04.2014 EP 14165458

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

22.04.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KALLER, MARTIN y
KOCH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 755 389 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir ésteres de ácido carboxílico en presencia de un líquido iónico y un catalizador de esterificación ácido y su uso como plastificante

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido carboxílico mediante la reacción de ácidos carboxílicos y/o anhídridos carboxílicos con al menos un alcohol que tiene al menos 5 átomos de carbono, seleccionados de alcanos y cicloalcanos, en presencia de un líquido iónico así como de un catalizador de esterificación ácido. La presente invención se refiere además al uso del éster de ácido carboxílico resultante como plastificante o en una composición plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos.

10 Estado de la técnica

Los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos con alcanos y cicloalcanos de al menos 5 átomos de carbono han encontrado muchos usos en la técnica. Estos encuentran, por ejemplo, una amplia aplicación en resinas de revestimiento y como constituyentes de pinturas, en particular los ésteres de ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido sebáico o ácido maleico. También son especialmente útiles como plastificantes o como un componente de una composición plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos.

Los plastificantes se añaden a varios plásticos para lograr las propiedades de procesamiento o aplicación deseadas para hacerlos más suaves, más flexibles y/o más dúctiles. En general, el uso de plastificantes sirve para cambiar el intervalo termoplástico de los plásticos a temperaturas más bajas con el fin de obtener las propiedades elásticas deseadas en el intervalo de temperaturas de procesamiento y operación más bajas. Los polímeros termoplásticos importantes en los que generalmente se usan plastificantes son, además del cloruro de polivinilo (PVC), por ejemplo, el polivinil butiral (PVB), homo y copolímeros de estireno, poliácrilatos, polisulfuros o poliuretanos termoplásticos (PU). Debido a su buena compatibilidad con el PVC y otros polímeros y sus propiedades de rendimiento ventajosas, en el pasado a menudo se ha usado ácido ftálico con alcoholes de diferente estructura química como plastificantes, tal como, por ejemplo, dietilhexil ftalato (DEHP). Sin embargo, dado que estos no son toxicológicamente inocuos, recientemente se han reemplazado por otros plastificantes, especialmente para aplicaciones sensibles como juguetes para niños, empaques de alimentos o artículos médicos. En la presente memoria, en particular, son significativos los ésteres de otros ácidos carboxílicos aromáticos, tal como ácido tereftálico, ácido trimelítico y ácido benzoico.

La preparación de ésteres de ácido carboxílico mediante la reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes es conocida. Esta reacción puede llevarse a cabo de forma autocatalítica o catalítica, por ejemplo, mediante ácidos de Brønsted o Lewis. Dichos procedimientos se describen en Lorz et al., Phthalic Acid and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007, pp. 131-180 (DOI: 10.1002/14356007.a20_181.pub2). En el caso de la esterificación autocatalítica, las temperaturas de reacción son generalmente > 200 °C. Sin embargo, generalmente solo se logran rendimientos parciales, por lo que es absolutamente necesario reciclar el ácido carboxílico restante.

Independientemente del tipo de catálisis, siempre hay un equilibrio dependiente de la temperatura entre los materiales de partida (ácido carboxílico y alcohol) y los productos (ésteres y agua). La reacción de los anhídridos de ácido carboxílico internos con alcoholes se realiza en dos etapas: la alcoholisis del anhídrido al monoéster generalmente se realiza rápida y completamente. La reacción posterior del monoéster al diéster para formar agua de reacción es reversible y continúa lentamente. Esta segunda etapa es la etapa limitante de la velocidad de la reacción. Para cambiar el equilibrio a favor del éster (o del éster completo en el caso de los ácidos polibásicos), generalmente se usa un agente de arrastre, con la ayuda del cual el agua de reacción se elimina del lote. Si uno de los materiales de partida (alcohol o ácido carboxílico) hierve más bajo que el éster formado y forma una brecha de miscibilidad con agua, se puede usar un educto como agente de arrastre y reciclar tras la separación del agua en el sedimento. En la esterificación de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, ácidos carboxílicos aromáticos o ácidos carboxílicos di o polibásicos, el alcohol usado es generalmente el agente de arrastre.

Los catalizadores de esterificación típicos para la preparación de ésteres de ácido carboxílico como plastificantes adecuados son los titanatos de tetraalquilo.

Por ejemplo, el documento US 7.799.942 describe un procedimiento para preparar diésteres de ácido tereftálico, tal como tereftalato de bis (2-etilhexilo) (DOTP), sometiendo el ácido tereftálico y un alcohol C₆-C₁₀ a esterificación en presencia de un titanato de tetraalquilo como catalizador. El agua resultante de esterificación y una porción del alcohol se eliminan haciendo pasar un gas inerte a través de la zona de reacción o con la ayuda de una columna de destilación.

El documento WO 2010/076192 describe un procedimiento para preparar ésteres de ácido carboxílico mediante reacción de un ácido carboxílico y/o un anhídrido carboxílico con un alcohol presente, en el que se destila el agua de reacción resultante como azeótropo alcohol-agua, se condensa al menos parcialmente, el condensado se separa en una solución acuosa y una fase orgánica y la fase orgánica, después de la eliminación de los componentes de

ebullición inferiores al alcohol (“separación de baja caldera”), se recicla nuevamente en el sistema de reacción. Los catalizadores de esterificación usados son alcoholatos metálicos y, en particular, titanatos de tetraalquilo.

5 El uso de tetraalquil titanatos como catalizadores tiene varias desventajas. Por lo tanto, la mezcla de reacción para eliminar el catalizador se mezcla con una base, tal como, por ejemplo, NaOH acuoso, y los productos de hidrólisis resultantes se eliminan por filtración. Esta separación lleva mucho tiempo, por lo que solo se logran pequeños rendimientos en términos de tiempo-espacio. En general, se requiere un tratamiento adicional de la mezcla de reacción, por ejemplo, una destilación para eliminar el exceso de alcohol y/o un tratamiento con carbón activado para lograr índices de color aceptables.

10 Además, el uso de ácidos minerales y ácidos orgánicos fuertes, tal como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico, como catalizadores para la preparación de ésteres de ácido carboxílico también se describe en la técnica anterior. Sin embargo, Lorz et al., Phthalic Acid and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007, pp. 131-180 (DOI: 10.1002/14356007.a20_181.pub2) enseña que los catalizadores de ácido de Brønsted, como el ácido sulfúrico o los ácidos sulfónicos, solo se puede usar hasta una temperatura de 165°C, de lo contrario se producen reacciones secundarias disruptivas que pueden conducir a la formación de éteres, ésteres de ácido sulfónico, olefinas (por eliminación del agua de los alcoholes usados) u otros subproductos que decoloran la esterificación de forma indeseable.

15 El documento JP 62267341 describe un procedimiento para preparar ésteres de ácido carboxílico para su uso como plastificante, que pueden obtenerse mediante reacción de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un ácido sulfónico como catalizador de esterificación. El producto en crudo de la esterificación se somete a una purificación mediante la adición de una base, por ejemplo, CaO o MgO, y un adsorbente sólido como carbón activado, tierra de diatomeas o tierra blanqueadora activada, para reducir el índice de acidez o el índice de color.

20 El documento WO 2008/123928 describe un procedimiento para la preparación de tereftalato de di-(n-butilo) a partir de ácido tereftálico y n-butanol, en el que la esterificación con un exceso molar de 1,25 a 4 veces de n-butanol se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de reacción entre 110 y 220°C usando un catalizador de esterificación. Específicamente, este procedimiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de reacción de 115 a 150°C (es decir, sustancialmente a reflujo) debido a la temperatura de ebullición del n-butanol de 117°C, en el que como catalizador de esterificación se usa preferentemente un ácido sulfónico o ácido sulfúrico. Durante la reacción, la zona de reacción se alimenta continuamente con n-butanol. El agua formada durante la reacción se elimina por destilación como una mezcla azeotrópica. En algunas de las realizaciones, se pasa nitrógeno a través de la mezcla de reacción, pero esta medida no tiene una influencia positiva perceptible en el rendimiento, la pureza o el número de color del producto de esterificación resultante.

En general, los ácidos de Brønsted usados como catalizador en estos procedimientos, como los ácidos sulfónicos o el ácido sulfúrico, deben eliminarse al final de la reacción en un lavado básico, por lo que no pueden ser reusados.

Los procedimientos de esterificación que emplean líquidos iónicos también son conocidos en el estado de la técnica.

35 El documento CN102001948A describe un procedimiento para la preparación de tereftalato de diisooctilo (DOTP) a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol usando como catalizador de esterificación un líquido iónico obtenible de la reacción de cloruro de 1-butilpiridinio con cloruro de estaño (II).

40 Xie et al., Journal of Hazardous Materials, 2007, 151, 847-850, describen un procedimiento para la preparación de ésteres como el dioctil ftalato (DOP) o dioctil sebacato (DOS), en el que los líquidos iónicos modificados con grupos de ácido sulfónico se usan como catalizadores de esterificación, en el que el agua formada en la esterificación se elimina de la mezcla de reacción usando un separador de agua. Los líquidos iónicos son en particular sales de imidazolio y piridinio modificadas con grupos de ácido sulfónico. Algunos de estos líquidos iónicos pueden ser reusados después de eliminar el agua.

45 El documento CN102824929A describe un procedimiento para la preparación de tereftalato de dioctilo (DOTP) a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol que emplea un sistema catalítico que consta de dos catalizadores, catalizador 1 y catalizador 2. El catalizador 1 es una mezcla de un líquido iónico y un compuesto metálico. El líquido iónico se selecciona de iones de imidazolio o bencimidazolio que llevan un ion sulfato, bisulfato o nitrato como contraiones y pueden estar opcionalmente sustituidos por grupos de ácido sulfónico. El catalizador 2 es una mezcla de un compuesto de titanio-metal y otro compuesto de metal. Específicamente, en el procedimiento, a una mezcla de las dos materias primas, se agrega el catalizador 1 a una temperatura de reacción de 130 a 150°C, seguido de la adición del catalizador 2 después de un aumento adicional de temperatura a 160 a 220°C, en el que la reacción se agitó a reflujo durante 0,5 a 3 horas adicionales y el agua formada durante la reacción se elimina por destilación como una mezcla azeotrópica.

55 El documento CN102329233A describe un procedimiento para la síntesis de tereftalato de diisooctilo (DOTP) en el que el ácido tereftálico y el 2-etilhexanol se hacen reaccionar en presencia de titanato de tetrabutilo como catalizador primario de esterificación y un líquido iónico que consiste en una sal de amonio cuaternario como cocatalizador y solubilizante en una reacción de esterificación.

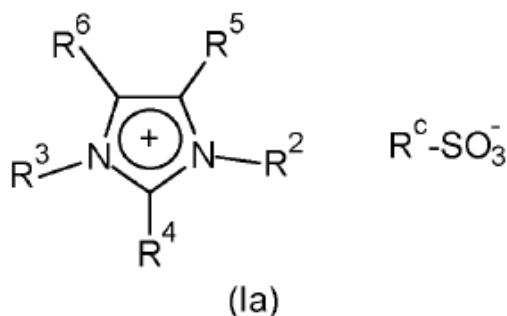
En muchos casos, los ácidos carboxílicos usados para fabricar plastificantes, como el ácido tereftálico, son poco solubles en los alcoholes usados para la esterificación, como el 2-etilhexanol. Esto aumenta el riesgo de formación de subproductos en los procedimientos de esterificación convencionales catalizados por titanio o ácido, ya que se requieren tiempos de reacción largos y/o temperaturas de reacción elevadas para lograr conversiones altas.

- 5 La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de ésteres de ácido carboxílico, que son adecuados para su uso como plastificantes. Preferentemente se debe lograr un producto lo más completo posible después de un corto tiempo de reacción y, por lo tanto, un alto rendimiento en términos de tiempo-espacio, en el que al mismo tiempo se debe minimizar la formación de subproductos. Además, el procedimiento debe ser económico y técnicamente fácil de realizar, por ejemplo, mediante el uso de un catalizador de bajo costo y evitando etapas de elaboración complejas, de modo que las desventajas descritas anteriormente, que surgen entre otras mediante el uso de compuestos metálicos, como los titanatos de tetraalquilo como catalizadores de esterificación, en gran medida se pueden evitar. El procedimiento también debería permitir un reciclaje del catalizador. Sin embargo, los ésteres carboxílicos obtenidos deben distinguirse por buenas propiedades del producto, especialmente para su uso como plastificantes. Para aplicaciones en áreas en las que las propiedades ópticas de los plásticos plastificados son importantes, esto incluye la coloración más baja posible de los ésteres de ácido carboxílico, que muestra, por ejemplo, un bajo índice de color.

20 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que este objeto se logra llevando a cabo la esterificación a altas temperaturas en presencia de un ácido sulfónico orgánico, especialmente ácido metanosulfónico, como catalizador y en presencia de un líquido iónico para producir el éster de ácido carboxílico adecuado como plastificante, en el que el alcohol usado para la esterificación sirve como agente de arrastre para el agua de reacción formada y se recicla después de eliminar el agua en la reacción. En una realización específica, el catalizador usado es ácido metanosulfónico con un bajo contenido total de cloro y sulfato.

Sumario de la invención

- 25 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido carboxílico, mediante la reacción de al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido de ácido carboxílico seleccionado de ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos, ácidos dicarboxílicos heterocíclicos, los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente y sus mezclas, y al menos un alcohol R^1-OH , en el que R^1 se selecciona de restos de alquilo C_5-C_{13} saturados no ramificados y ramificados, a condición de que la reacción se lleve a cabo
- 30 - en presencia de al menos un líquido iónico seleccionado de sales de la fórmula general (Ia),



en la que

- 35 los radicales R^2 y R^3 independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido, alqueno C_2-C_6 no sustituido, cicloalquilo C_5-C_6 no sustituido, arilo C_6-C_{10} o heteroarilo que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo, en la que los últimos dos radicales mencionados también pueden tener 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados de alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 o halógeno

- los radicales R^4 , R^5 y R^6 independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido, cicloalquilo C_5-C_6 no sustituido o bencilo, en la que el bencilo también puede tener 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados de alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 o halógeno,

- 40 y

R^c es alquilo C_1-C_6 no sustituido, cicloalquilo C_5-C_6 no sustituido o arilo, en la que arilo puede estar sustituido con 1, 2 o 3 restos de alquilo C_1-C_6 ,

- en presencia de al menos un catalizador que se selecciona de ácidos sulfónicos orgánicos y

- con la eliminación por destilación, en forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol R¹-OH usado, de al menos una porción del agua formada durante la reacción,

- en la que el alcohol eliminado por destilación R¹-OH se devuelve al menos parcialmente al sistema de reacción.

5 En una realización específica, el procedimiento de acuerdo con la presente invención se usa para preparar ésteres de ácido tereftálico, más particularmente para preparar tereftalato de bis(2-etilhexilo) (DOTP).

Otro objetivo de la presente invención es el uso de los ésteres de ácido carboxílico así obtenidos como plastificantes o como componentes en una composición plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos.

Descripción de la invención

El procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene las siguientes ventajas:

- 10 — Permite la preparación de plastificantes adecuados como ésteres de ácido carboxílico en tiempos de reacción cortos, es decir con un alto rendimiento en términos de tiempo-espacio.
- Los ésteres de ácido carboxílico se obtienen en altos rendimientos y buenas selectividades a pesar de las condiciones de reacción relativamente drásticas.
- 15 — Aunque se usa un ácido de Brønsted como catalizador, la formación de subproductos indeseables, especialmente ésteres o éteres de ácido sulfónico del alcohol usado para la esterificación y de olefinas de la eliminación del alcohol por el agua, se observa solo en un grado muy limitado.
- El líquido iónico usado en el procedimiento de esterificación de acuerdo con la presente invención actúa ventajosamente como un solubilizante entre el ácido carboxílico y el alcohol, por lo que el tiempo de reacción puede reducirse.
- 20 — El ácido de Brønsted usado como catalizador puede separarse de la mezcla de reacción junto con el líquido iónico y volver a usarse para otras reacciones de esterificación.
- En general se puede prescindir del uso de medidas complejas para la purificación del éster de ácido carboxílico obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto es especialmente cierto para el uso de adsorbentes para obtener productos menos coloreados.
- 25 — En general se puede prescindir del uso de solventes orgánicos externos, es decir, de componentes eficaces como disolventes que sean diferentes de los eductos usados para la preparación de los ésteres de ácido carboxílico y los productos de reacción formados.
- El procedimiento de la invención es particularmente adecuado para la preparación de ésteres de ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido benzoico y ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos y alifáticos que son de gran importancia para usar como plastificantes debido a sus propiedades toxicológicas favorables.
- 30 — Los ésteres de ácido carboxílico resultantes no son o solo están ligeramente coloreados y se caracterizan por un bajo índice de color Hazen (determinable de acuerdo con DIN/EN/ISO 6271-2). Esto suele ser al menos tan bueno o mejor que para los productos que se obtienen por el procedimiento mucho más costoso por medio de la catálisis por titanatos de tetraalquilo.

35 En el contexto de la presente invención, se entiende que la expresión "sistema de reacción" significa la totalidad de todas las materias primas, disolventes, catalizadores suministrados, así como los productos y productos intermedios formados mediante la reacción.

En el contexto de la presente invención, el término "alquilo" incluye grupos alquilo de cadena lineal o ramificada no sustituidos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono. Particularmente preferentes son los grupos alquilo C₁-C₁₃ de cadena lineal o ramificada no sustituidos, particularmente preferentes grupos alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada no sustituidos. Los grupos alquilo C₁-C₁₃ de cadena lineal o ramificada no sustituidos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1, 3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-tridecilo o isotridecilo y similares.

El término "alquilo" en su definición también incluye los términos "alquilo C₅-C₁₃", "alquilo C₁-C₁₀" y "alquilo C₁-C₆".

La cadena carbonada de los radicales alquilo puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos no adyacentes o grupos que contienen heteroátomos. Los radicales alquilo cuya cadena de carbono está interrumpida por uno o más heteroátomos no adyacentes o grupos que contienen heteroátomos se seleccionan entre aquellos radicales alquilo que están interrumpidos por -O-, -S-, -NR^a, -PR^a, -SiR^aR^b y/o -SO₂-. R^a y R^b son preferentemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo o arilo.

Los ejemplos de radicales alquilo cuyas cadenas carbonadas pueden ser interrumpidas por uno o dos heteroátomos no adyacentes son los siguientes: metoximetilo, dietoximetilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, dietoxietilo, 2-butoxietilo, 2-octiloxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 3-etoxipropilo, 3-propoxipropilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 3-butoxipropilo, 4-metoxibutilo, 4-etoxibutilo, 4-propoxibutilo, 6-metoxihexilo, 3,6-metoxihexilohexilo (5-metoxi-3-oxa-pentilo), 3,6-dioxa-octilo (7-metoxi-4-oxa-heptilo), 4,8-dioxa-nonilo (7-metoxi-4-oxa-heptilo), 3,7-dioxa-octilo, 3,7-dioxanonilo, 4,7-dioxa-octilo, 4,7-dioxa-nonilo, 2 y 4-butoxibutilo, 4,8-dioxadecilo, 9-etoxi-5-oxa-nonil.

Los ejemplos de radicales alquilo cuyas cadenas carbonadas pueden estar interrumpidas por tres o más de tres heteroátomos no adyacentes -O- también son oligo- y polioxialquilenos, es decir, compuestos que tienen unidades repetitivas, que se seleccionan preferentemente de (CH₂CH₂O)_{x1}, (CH(CH₃)CH₂O)_{x2} y ((CH₂)₄O)_{x3}, en las que x₁, x₂ y x₃ son independientemente un número entero de 3 a 100, preferentemente 3 a 80. La suma de x₁, x₂ y x₃ es un número entero de 3 a 300, especialmente de 3 a 100. En polioxialquilenos que tienen dos o tres unidades repetitivas diferentes, el orden es arbitrario, es decir, pueden ser unidades aleatorias, alternas o repetidas en bloque. Son ejemplos de estos 3,6,9-trioxadecilo, 3,6,9-trioxaundecilo, 3,6,9-trioxadodecilo, 4,8,12-trioxatridecilo (11-metoxi-4,8-dioxa-undecilo), 4,8,12-trioxatetradecilo, 14-metoxi-5,10-dioxatetradecilo, 5,10,15-trioxaheptadecilo, 3,6,9,12-tetraoxatridecilo, 3,6,9,12-tetraoxatetradecilo, 4,8,12,16-tetraoxaheptadecilo (15-metoxi-4,8,12-trioxapentadecilo), 4,8,12,16-tetraoxa-octadecilo y similares.

Los ejemplos de radicales alquilo cuyas cadenas carbonadas pueden estar interrumpidas por uno o más, por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o más de 4 heteroátomos -S- no adyacentes, son los siguientes: butiltioetilo, 2-metiltioetilo, 2-etiltioetilo, 2-propiltioetilo, 2-butiltioetilo, 2-dodeciltioetilo, 3-metiltiopropilo, 3-etiltiopropilo, 3-propiltiopropilo, 3-butiltiopropilo, 4-metiltiobutilo, 4-etiltiobutilo, 4-propiltiobutilo, 3,6-ditiaheptilo, 3,6-ditia-octilo, 4,8-ditia-nonilo, 3,7-ditio-octilo, 3,7-di-tia-nonilo, 2- y 4-butiltiobutilo, 4,8-ditiadecilo, 3,6,9-tritia-decilo, 3,6,9-tritia-undecilo, 3,6,9-tritia-dodecilo, 3,6,9,12-tetratia-tridecilo y 3,6,9,12-tetratiatetradecilo.

Los ejemplos de radicales alquilo cuyas cadenas carbonadas están interrumpidas por uno o dos grupos que contienen heteroátomos no adyacentes -NR^a- son los siguientes: 2-monometil- y 2-monoetilaminoetilo, 2-dimetilaminoetilo, 3-metilaminopropilo, 2- y 3-dimetilaminopropilo, 3-monoisopropilaminopropilo, 2- y 4-monopropilaminobutilo, 2- y 4-dimetilaminobutilo, 6-metilaminohexilo, 6-dimetilaminohexilo, 6-metil-3,6-diazaheptilo, 3,6-dimetil-3,6-diazaheptilo, 3,6-diazaoctilo y 3,6-dimetil-3,6-diazaoctilo.

Los ejemplos de radicales alquilo cuyas cadenas carbonadas pueden estar interrumpidas por tres o más de tres grupos que contienen heteroátomos no adyacentes -NR^a- también son oligo- y polialquileniminas. Lo anterior para los polioxialquilenos se aplica de manera análoga a las polialquileniminas, en las que el átomo de oxígeno se reemplaza en cada caso por un grupo NR^a, en el que R^a es preferentemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄. Ejemplos de estos son 9-metil-3,6,9-triazadecilo, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazadecilo, 3,6,9-triazaundecilo, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazaundecilo, 12-metil-3,6,9,12-tetraazatridecilo, 3,6,9,12-tetrametil-3,6,9,12-tetraazatridecilo y similares.

Los ejemplos de radicales alquilo cuyas cadenas carbonadas están interrumpidas por uno o más, por ejemplo, 1 o 2 grupos no adyacentes -SO₂- son 2-metilsulfonietilo, 2-etilsulfonietilo, 2-propilsulfonietilo, 2-isopropilsulfonietilo, 2-butilsulfonietilo, 2-metilsulfonilpropilo, 3-metilsulfonilpropilo, 2-etilsulfonilpropilo, 3-etilsulfonilpropilo, 2-propilsulfonilpropilo, 3-propilsulfonilpropilo, 2-butilsulfonilpropilo, 3-butilsulfonilpropilo, 2-metilsulfonilbutilo, 4-metilsulfonilbutilo, 2-etilsulfonilbutilo, 4-etilsulfonilbutilo, 2-propilsulfonilbutilo, 4-propilsulfonilbutilo y 4-butilsulfonilbutilo.

Los grupos alquilo pueden tener uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5) dependiendo de la longitud de la cadena alquílica. Preferentemente, estos se seleccionan independientemente uno de otro de cicloalquilo, cicloalquiloxi, policiclilo, policicloxi, heterocicloalquilo, arilo, ariloxi, -hetarilo, halógeno=O, NE¹E², nitro y ciano, en el que E¹ y E² independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo. Los sustituyentes cicloalquilo, cicloalquiloxi, policicloalquilo, policicloxi, heterocicloalquilo, arilo y hetarilo de los grupos alquilo pueden estar sin sustituir o sustituidos; los sustituyentes adecuados para estos grupos son los mencionados a continuación.

Las declaraciones anteriores sobre alquilo también se aplican en principio a los restos alquilo en alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquilsulfino, alquilsulfonilo, etc.

Los radicales alquilo sustituidos adecuados son los siguientes:

Alquilo que está sustituido con amino, como por ejemplo 2-aminoetilo, 2-aminopropilo, 3-aminopropilo, 4-aminobutilo, 6-aminohexilo y similares.

Alquilo, que está sustituido con ciano, tal como, 2-cianoetilo, 3-cianopropilo, 3-cianobutilo y 4-cianobutilo.

5 Alquilo, que está sustituido por halógeno como se define a continuación, en el que en el grupo alquilo los átomos de hidrógeno pueden estar parcial o completamente reemplazados por átomos de halógeno, tal como fluoroalquilo C₁-C₁₈, por ejemplo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo, nonafluoroisobutilo, undecifluoropentilo, undecifluoroisopentilo y similares, cloroalquilo C₁-C₁₈, por ejemplo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2-cloroetilo, 2- y 3-cloropropilo, 2-, 3- y 4-clorobutilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo y similares.

10 Alquilo, que está sustituido con nitro, tal como, por ejemplo, 2-nitroetilo, 2- y 3-nitropropilo y 2-, 3- y 4-nitrobutilo y similares.

Alquilo, que está sustituido por cicloalquilo, tal como, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo y similares.

15 Alquilo, que está sustituido con =O (grupo oxo), tal como, 2-oxopropilo, 2-oxobutilo, 3-oxobutilo, 1-metil-2-oxopropilo, 2-oxopentilo, 3-oxopentilo, 1-metil-2-oxobutilo, 1-metil-3-oxobutilo, 2-oxohexilo, 3-oxohexilo, 4-oxohexilo, 2-oxoheptilo, 3-oxoheptilo, 4-oxoheptilo, 4-oxoheptilo y similares.

20 El término "cicloalquilo" en el contexto de la presente invención comprende grupos hidrocarbonados saturados monocíclicos no sustituidos que tienen generalmente de 3 a 12 miembros de anillo de carbono (grupos cicloalquilo C₃-C₁₂) tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, cicloundecilo, ciclo-dodecilo, en particular cicloalquilo C₅-C₁₂. Los radicales cicloalquilo pueden tener uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5). Los sustituyentes adecuados se seleccionan, por regla general, de alquilo, los sustituyentes mencionados anteriormente para los grupos alquilo y también alcoxi. En el caso de halógeno, los átomos de hidrógeno de los grupos cicloalquilo sustituidos pueden estar parcial o completamente sustituidos por halógeno.

25 Los ejemplos de grupos cicloalquilo sustituidos y no sustituidos son ciclopentilo, 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclopentilo, cloropentilo, dicloropentilo, dimetilciclopentilo, ciclohexilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, 2-, 3- y 4-etilciclohexilo, 3- y 4-propilciclohexilo, 3- y 4-isopropilciclohexilo, 3- y 4-butilciclohexilo, 3- y 4-sec-butilciclohexilo, 3- y 4-terc-butilciclohexilo, clorhexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butoxiciclohexilo, metilciclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, cicloheptilo, 2-, 3- y 4-metilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-etilcicloheptilo, 3- y 4-propilcicloheptilo, 3- y 4-isopropilcicloheptilo, 3 y 4-butilcicloheptilo, 3- y 4-sec-butilcicloheptilo, 3- y 4-terc-butilcicloheptilo, ciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-metilciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-etilciclooctilo, 3-, 4- y 5-propilciclooctilo, cicloalquilo parcialmente fluorado y cicloalquilo perfluorado de Fórmula C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n = 5 a 12, 0 < a <= n y b = 0 o 1.

El término "cicloalquilo" en su definición también incluye el término "cicloalquilo C₅-C₆".

35 En el contexto de la presente solicitud, los líquidos iónicos se refieren a sales orgánicas que ya son líquidas a temperaturas inferiores a 250 °C. Preferentemente, los líquidos iónicos tienen un punto de fusión menor que 220°C, más preferentemente menor que 200°C, especialmente menor que 150°C. Los líquidos iónicos que ya están en estado líquido a temperatura ambiente se describen, por ejemplo, por K.N. Marsh et al., Fluid Phase Equilibria 219 (2004), 93-98 y J.G. Huddleston et al., Green Chemistry 2001, 3, 156-164.

40 Cationes y aniones están presentes en el líquido iónico. En este caso, dentro del líquido iónico del catión, se puede transferir un protón o un radical alquilo al anión, dando como resultado dos moléculas neutras. El líquido iónico usado de acuerdo con la presente invención generalmente tiene un equilibrio de aniones, cationes y moléculas neutras formadas a partir del mismo.

45 Los líquidos iónicos usados de acuerdo con la presente invención tienen aniones poliatómicos, es decir de más de un átomo, con dos o más de dos átomos.

El término "alcoxi" representa un grupo alquilo unido mediante un átomo de oxígeno. Los ejemplos de alcoxi son: metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi, butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi, 1,1-dimetiletoxi, n-pentoxi, 1-metilbutoxi, 2-metilbutoxi, 3-metilbutoxi, 1,1 dimetilpropoxi, 1,2-dimetilpropoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-etilpropoxi, hexoxi, 1-metilpentoxi, 2-metilpentoxi, 3-metilpentoxi, 4-metilpentoxi, 1,1-dimetilbutoxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1, 3-dimetilbutoxi, 2,2-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 3,3-dimetilbutoxi, 1-etilbutoxi, 2-etilbutoxi, 1,1,2-trimetilpropoxi, 1,2,2-trimetilpropoxi, 1-etil 1-metilpropoxi o 1-etil-2-metilpropoxi, hexoxi así como R^AO-(CH₂CH₂CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂CH₂CH₂O- siendo R^A hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo y n es de 0 a 10, preferentemente de 0 a 3.

El término "alcoxi" en su definición también incluye el término "alcoxi C₁-C₆".

Alquilsulfinilo es un grupo alquilo unido mediante un grupo S(=O).

Alquilsulfonilo es un grupo alquilo unido mediante un grupo S(=O)₂.

Los grupos alquilo sustituidos con arilo (“arilalquilo”) tienen al menos un grupo arilo no sustituido o sustituido como se define a continuación. Los sustituyentes adecuados en el grupo arilo son los siguientes. El grupo alquilo en “arilalquilo” puede llevar al menos un sustituyente adicional como se definió anteriormente y/o puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos no adyacentes o grupos que contienen heteroátomos seleccionados de -O-, -S-, -NR^a-, y/o -SO₂-. El arilalquilo es preferentemente fenil-alquilo-C₁-C₁₀, particularmente preferentemente fenil-alquilo-C₁-C₄, por ejemplo bencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo, 1-fenprop-1-ilo, 2-fenprop-1-ilo, 3-fenprop-1-ilo, 1-fenbut-1-ilo, 2-fenbut-1-ilo, 3-fenbut-1-ilo, 4-fenbut-1-ilo, 1-fenbut-2-ilo, 2-fenbut-2-ilo, 3-fenbut-2-ilo, 4-fenbut-2-ilo, 1-(fenmet)et-1-ilo, 1-(fenmetil)-1-(metil)et-1-ilo o (fenmetil)-1-(metil)prop-1-ilo; preferentemente para bencilo y 2-fenetilo.

El término “alquenilo” en el contexto de la presente invención comprende grupos alquenilo de cadena lineal y ramificada no sustituidos que, dependiendo de la longitud de la cadena, pueden llevar uno o más dobles enlaces (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o más de 4). Se da preferencia a los grupos alquenilo C₂-C₁₈, particularmente preferente C₂-C₁₀. Alquenilo es, por ejemplo, etenilo(vinilo), 1-propenilo, 2-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, penta-1,3-dien-1-ilo, hexa-1,4-dien-1-ilo, hexa-1,4-dieno-3-ilo, hexa-1,4-dien-6-ilo, hexa-1,5-dien-1-ilo, hexa-1,5-dien-3-ilo, hexa-1,5-dien-4-ilo, hepta-1,4-dien-1-ilo, hepta-1,4-dien-3-ilo, hepta-1,4-dien-6-ilo, hepta-1,4-dien-7-ilo, hepta-1,5-dien-1-ilo, hepta-1,5-dieno-3-ilo, hepta-1,5-dien-4-ilo, hepta-1,5-dien-7-ilo, hepta-1,6-dien-1-ilo, hepta-1,6-dien-3-ilo, hepta-1,6-dien-4-ilo, hepta-1,6-dien-5-ilo, hepta-1,6-dien-2-ilo, octa-1,4-dien-1-ilo, octa-1,4-dien-2-ilo, octa-1,4-dien-3-ilo, octa-1,4-dieno-6-ilo, octa-1,4-dien-7-ilo, octa-1,5-dien-1-ilo, octa-1,5-dien-3-ilo, octa-1,5-dieno-4-ilo, octa-1,5-dien-7-ilo, octa-1,6-dien-1-ilo, octa-1,6-dien-3-ilo, octa-1,6-dien-4-ilo, octa-1,6-dien-5-ilo, octa-1,6-dien-2-ilo, deca-1,4-dienilo, deca-1,5-dienilo, deca-1,6-dienilo, deca-1,7-dienilo, deca-1, 8-dienilo, deca-2,5-dienilo, deca-2,6-dienilo, deca-2,7-dienilo, deca-2,8-dienilo y similares.

Los grupos alquenilo pueden tener uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5). Los sustituyentes adecuados, por ejemplo, se seleccionan de =O, cicloalquilo, cicloalquiloxi, policiclilo, heterocicloalquilo, arilo, hetarilo, halógeno, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, NE³E⁴, nitro y ciano, en los que E³ y E⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo.

La cadena carbonada de los radicales alquenilo puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos no adyacentes o grupos que contienen heteroátomos, que se seleccionan preferentemente de -O-, -S-, -NR^a- y/o -SO₂-.

El término “alquenilo” también incluye en su definición los términos “alquenilo C₁-C₁₀” y “alquenilo C₁-C₆”.

Cicloalquiloxi es un grupo cicloalquilo unido a oxígeno como se definió anteriormente.

El término “cicloalquenilo” incluye grupos hidrocarbonados no sustituidos, mono o diinsaturados que tienen de 3 a 5, de 8 a 12, preferentemente de 5 a 12 miembros de anillo de carbono, tal como ciclopent-1-en-1-ilo, ciclopent-2-en-1-ilo, ciclopent-3-en-1-ilo, ciclohex-1-en-1-ilo, ciclohex-2-en-1-ilo, ciclohex-3-en-1-ilo, ciclohexa-2,5-dieno-1-ilo y similares. Los sustituyentes adecuados son los mencionados previamente para cicloalquilo.

El cicloalqueniloxi es un grupo cicloalquenilo unido por oxígeno como se definió anteriormente.

El término “policiclilo” en el contexto de la presente invención incluye ampliamente compuestos que contienen al menos dos anillos, independientemente de cómo estén unidos estos anillos. Estos pueden ser anillos carbocíclicos y/o heterocíclicos. Los anillos pueden estar saturados o insaturados. Los anillos pueden estar unidos mediante enlaces simples o dobles (“compuestos polinucleares”), unidos por formación de anillos (“sistemas de anillos fusionados”) o puenteados (“sistemas de anillos puenteados”, “compuestos de jaula”). Los compuestos policíclicos preferentes son sistemas de anillo puenteados y sistemas de anillo condensado. Los sistemas de anillos condensados pueden ser compuestos aromáticos, hidroaromáticos y cíclicos unidos por formación de anillo (fusionados). Los sistemas de anillos condensados consisten en dos, tres o más de tres anillos. Dependiendo del tipo de enlace, se hace una distinción en los sistemas de anillos condensados entre una ortoanulación, es decir, cada anillo tiene un borde o dos átomos en común con cada anillo adyacente, y una perianulación en la que un átomo de carbono pertenece a más de dos anillos. Los sistemas de anillo fusionado preferentes son los sistemas de anillo fusionado orto. Los sistemas de anillos puenteados en el contexto de la presente invención incluyen aquellos que no cuentan con sistemas de anillos polinucleares ni sistemas de anillos fusionados y en los que al menos dos átomos del anillo pertenecen al menos a dos anillos diferentes. En los sistemas de anillos puenteados, se distingue, dependiendo del número de reacciones de apertura de anillo que se requieren formalmente para llegar a un compuesto de cadena abierta, compuestos bi, tri, tetraciclo, etc., que consisten en dos, tres, cuatro, etc. anillos. El término “bicicloalquilo” abarca radicales hidrocarbonados bicíclicos que tienen preferentemente de 5 a 10 átomos de carbono, tal como biciclo[2.2.1]hept-1-ilo, biciclo[2.2.1]hept-2-ilo, biciclo[2.2.1]hept-7-ilo, biciclo[2.2.2]oct-1-ilo, biciclo[2.2.2]oct-2-ilo, biciclo[3.3.0]octilo, biciclo[4.4.0]decilo y similares. El término “bicicloalquenilo” incluye radicales

hidrocarbonados bicíclicos monoinsaturados que tienen preferentemente de 5 a 10 átomos de carbono, tal como biciclo [2.2.1] hept-2-en-1-ilo.

El término "arilo" en el contexto de la presente invención comprende radicales hidrocarbonados aromáticos mononucleares o polinucleares. Arilo representa generalmente radicales hidrocarbonados que tienen de 6 a 10, de 5
14 a 18, preferentemente de 6 a 10 miembros de anillo de carbono. Arilo es preferentemente fenilo no sustituido o sustituido, naftilo, antraceno, fenantreno, naftaceno, criseilo, pirenilo, etc., y más preferentemente fenilo o naftilo. Los grupos arilo pueden tener uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5) dependiendo del número y tamaño de sus sistemas de anillo. Estos se seleccionan preferentemente independientemente entre alquilo, alcoxi, cicloalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, ariloxi, hetarilo, halógeno, alquilsulfino, alquilsulfonilo, NE⁵E⁶, nitro y ciano, donde E⁵ y E⁶ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo, policiclilo, policicloxi, heterocicloalquilo, arilo, ariloxi o hetarilo. Arilo es particularmente preferentemente fenilo, que en el caso de una sustitución generalmente puede llevar 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 1, 2 o 3, sustituyentes.

Arilo que porta uno o más radicales es, por ejemplo, 2-, 3- y 4-metilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-, 3- y 4-etilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dietilfenilo, 2,4,6-trietilfenilo, 2-, 3- y 4-propilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dipropilfenilo, 2,4,6-tripropilfenilo, 2-, 3- y 4-isopropilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-diisopropilfenilo, 2,4,6-triisopropilfenilo, 2-, 3- y 4-butilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dibutilfenilo, 2,4,6-tributilfenilo, 2-, 3- y 4-isobutilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-diisobutilfenilo, 2,4,6-triisobutilfenilo, 2-, 3 y 4-sec-butilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-di-sec-butilfenilo, 2,4,6-tri-sec-butilfenilo, 2-, 3- y 4-terc-butilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-di-terc-butilfenilo, 2,4,6-tri-terc-butilfenilo y 2-, 3-, 4- dodecilfenilo; 2-, 3- y 4-metoxifenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dimetoxifenilo, 2,4,6-trimetoxifenilo, 2-, 3- y 4-etoxifenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dietoxifenilo, 2,4,6-trietoxifenilo, 2-, 3- y 4-propoxifenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dipropoxifenilo, 2-, 3- y 4-isopropoxifenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-diisopropoxifenilo, 2-, 3- y 4-butoxifenilo, 2-, 3-, 4-hexiloxifenilo; 2-, 3-, 4-clorofenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-diclorofenilo, triclofenilo, 2-, 3-, 4-fluorofenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-difluorofenilo, trifluorofenilo, tal como 2,4,6-trifluorofenilo, tetrafluorofenilo, pentafluorofenilo, 2-, 3- y 4-cianofenilo; 2-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 2,4-dinitrofenilo, 2,6-dinitrofenilo; 4-dimetilaminofenilo; 4-acetilfenilo; metoxietilfenilo, etoximetilfenilo; metiltiofenilo, isopropiltiofenilo o terc-butiltiofenilo; metilnaftilo; Isopropilnaftilo o etoxinaftilo. Los ejemplos de arilo sustituido en el que dos sustituyentes unidos a átomos de carbono adyacentes del anillo de arilo forman un anillo condensado o un sistema de anillo condensado son indenilo y fluorenilo.

El término "ariloxi" en el contexto de la presente invención significa arilo unido a través de un átomo de oxígeno.

El término "heterocicloalquilo" en el contexto de la presente invención comprende grupos cicloalifáticos no sustituidos, no aromáticos, insaturados o totalmente saturados que tienen generalmente 5 a 8 átomos en el anillo, preferentemente 5 o 6 átomos en el anillo, en los que 1, 2 o 3 de los átomos de carbono en el anillo están reemplazados por heteroátomos, seleccionados de oxígeno, nitrógeno, azufre y un grupo -NR^a. Los grupos heterocicloalquilo pueden estar sustituidos con uno o más, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6, grupos alquilo C₁-C₆. Como ejemplos de grupos heterocicloalifáticos se mencionan pirrolidinilo, piperidinilo, 2,2,6,6-tetrametil piperidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, oxazolidinilo, morfolidinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, piperazinilo, tetrahidrotienilo, dihidrotienilo, tetrahidrofuranilo, dihidrofuranilo, tetrahidropirano, 1,2-oxazolin-5-ilo, 1,3-oxazolin-2-ilo y dioxanilo. El heterocicloalquilo que contiene nitrógeno puede unirse en principio a través de un átomo de carbono y a través de un átomo de nitrógeno.

El término "heteroarilo (hetarilo)" en el contexto de la presente invención incluye grupos heteroaromáticos, mononucleares o polinucleares no sustituidos que tienen generalmente 5 a 14 átomos en el anillo, preferentemente 5 o 6 átomos en el anillo en los que 1, 2 o 3 de los átomos de carbono del anillo están reemplazados por uno, dos, tres o cuatro heteroátomos seleccionados de O, N, -NR^a- y S. Los ejemplos de grupos heteroarilo son furilo, tienilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, benzofuranilo, benzotiazolilo, bencimidazolilo, piridilo, quinolinilo, acridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, indolilo, purinilo, indazolilo, benzotriazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,3,4-triazolilo y carbazolilo. Los grupos heterocicloaromáticos generalmente pueden llevar 1, 2 o 3 sustituyentes. Los sustituyentes se seleccionan generalmente de alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, hidroxilo, carboxilo, halógeno y ciano.

Los radicales heterocicloalquilo o heteroarilo que contienen nitrógeno de 5 a 7 miembros que opcionalmente contienen otros heteroátomos son, por ejemplo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, pirrolidinilo, pirazololinilo, pirazolidinilo, imidazolinilo, imidazolidinilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, piperidinilo, piperazinilo, oxazolilo, isooxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, indolilo, quinolinilo, isoquinolinilo o quinaldinilo.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

El término "acilo" en el contexto de la presente invención representa un grupo alcanilo, hetarilo o aroilo que tiene generalmente 1 a 11, preferentemente 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, el grupo formilo, acetilo, propanoilo, butanoilo, pentanoilo, hexanoilo, heptanoilo, 2-etilhexanoilo, 2-propilheptanoilo, benzoilo o naftoilo.

Los radicales E¹ y E², E³ y E⁴, E⁵ y E⁶ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo. Los grupos NE¹E², NE³E⁴ y NE⁵E⁶ son preferentemente N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, N,N-dipropilamino, N,N-diisopropilamino, N,N-di-n-butilamino, N,N-di-terc-butilamino, N,N-diciclohexilamino o N,N-difenilamino.

5 El anión [Y]^{m-} de líquidos iónicos adecuados es un anión poliatómico m-valente, en el que el valor de m es 1, 2, 3 o 4.

Los aniones adecuados [Y]^{m-} se seleccionan de:

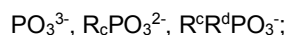
— el grupo de pseudohaluros y compuestos halogenados de las fórmulas:



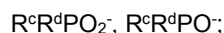
— el grupo de sulfonatos de la fórmula general:

10 $\text{R}^c\text{SO}_3^-;$

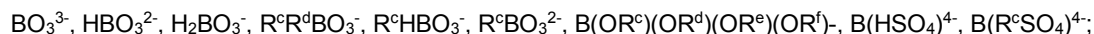
— el grupo de fosfitos de las fórmulas generales:



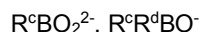
— el grupo de fosfonitos y fosfinitos de las fórmulas generales:



15 — el grupo de boratos de las fórmulas generales:



— el grupo de boronatos de las fórmulas generales:



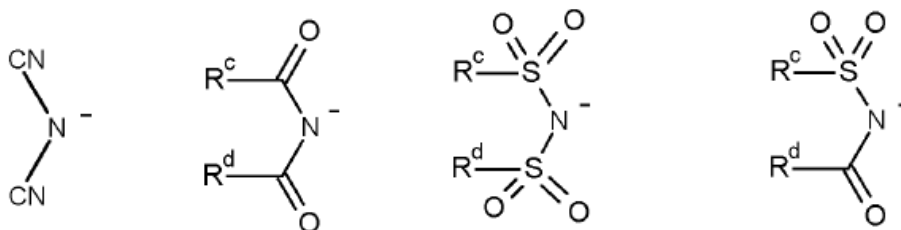
— el grupo de silicatos y ésteres de ácido silícico de las fórmulas generales:

20 $\text{SiO}_4^{4-}, \text{HSiO}_4^{3-}, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}, \text{H}_3\text{SiO}_4^-, \text{R}^c\text{SiO}_4^{3-}, \text{R}^c\text{R}^d\text{SiO}_4^{2-}, \text{R}^c\text{R}^d\text{R}^e\text{SiO}_4^-, \text{HR}^c\text{SiO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{R}^c\text{SiO}_4^-, \text{HR}^c\text{R}^d\text{SiO}_4^-;$

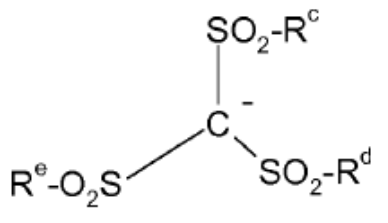
— el grupo de alquil o arilsilanolatos de las fórmulas generales:



— el grupo de carboximidas, bis(sulfonyl)imidas y sulfonilimidas de las fórmulas generales:



25 — el grupo de meturos de la fórmula general:



— el grupo de sulfuros de hidrógeno, polisulfuros y polisulfuros de hidrógeno de las fórmulas generales: [S_v]²⁻, [HS_v]⁻, en las que v es un número entero positivo de 2 a 10,

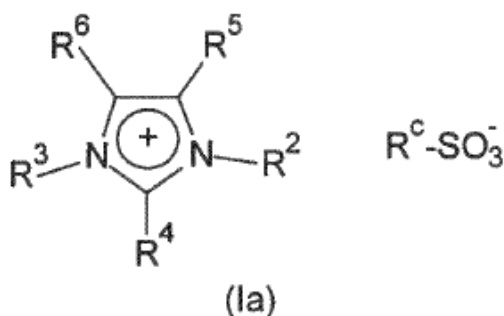
30 en los que los radicales R^c, R^d, R^e y R^f se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo no sustituido o sustituido, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo,

5 en los que en los aniones que tienen una pluralidad de radicales R^c a R^f , en cada caso dos de estos radicales, junto con la parte del anión a la que están unidos, pueden representar al menos un anillo saturado, insaturado o aromático o un sistema de anillo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono en el que el anillo o el sistema de anillo puede tener 1 a 5 heteroátomos no adyacentes o grupos que contienen heteroátomos, que se seleccionan preferentemente de oxígeno, nitrógeno, azufre y NR^a , y en el que el anillo o el sistema de anillo no está sustituido o puede estar sustituido.

Los aniones particularmente adecuados se seleccionan del grupo de pseudohaluros y compuestos que contienen halógeno, el grupo de sulfonatos y el grupo de fosfatos.

10 Los aniones especialmente adecuados son BF_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$, SCN^- , PO_3^{3-} , $R^cPO_3^{2-}$ y $R^cSO_3^-$, en los que R^c tiene la definición mencionada anteriormente.

Los líquidos iónicos particularmente adecuados se seleccionan de sales de la fórmula general (Ia),



en la que

15 Los radicales R^2 y R^3 independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heteroarilo no sustituido o sustituido,

Los radicales R^4 , R^5 y R^6 independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo o alcoxi no sustituido o sustituido, y

R^c es alquilo, cicloalquilo o arilo, en el que el arilo puede estar sustituido con 1, 2 o 3 radicales alquilo.

20 En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, el al menos un líquido iónico se selecciona de sales de la fórmula general (Ia) en la que

los radicales R^2 y R^3 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido, alqueno C_2-C_6 no sustituido, cicloalquilo C_5-C_6 no sustituido, arilo o heteroarilo C_6-C_{10} que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo, en el que los 2 radicales mencionados también pueden tener 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 o halógeno,

25 los radicales R^4 , R^5 y R^6 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido, cicloalquilo C_5-C_6 no sustituido o bencilo, en los que el bencilo también puede tener 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 o halógeno,

y

30 R^c es alquilo C_1-C_6 no sustituido, cicloalquilo C_5-C_6 no sustituido o arilo, en el que el arilo puede estar sustituido con 1, 2 o 3 radicales alquilo C_1-C_6 .

Específicamente, en los compuestos de la fórmula general (Ia), los radicales R^2 y R^3 independientemente uno de otro son hidrógeno o alquilo C_1-C_6 no sustituido y los radicales R^4 , R^5 y R^6 son hidrógeno.

35 Los líquidos iónicos adecuados para usar en el procedimiento de la presente invención están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo la marca Basonic® de BASF SE. Son ventajosos para su uso en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, por ejemplo: metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM CH_3SO_3 , Basonic ST 35), metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM CH_3SO_3 , Basonic ST 78), 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato (tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio (BASONIC™ VS 01) o tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio (BASONIC™ VS 02).

40 Los líquidos iónicos particularmente adecuados para su uso en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM CH_3SO_3 , Basonic ST35) y metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM CH_3SO_3 , Basonic ST 78).

En una realización específica, el anión del al menos un líquido iónico usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención corresponde a la forma desprotonada del ácido sulfónico orgánico usado como catalizador. Si, por ejemplo, se usa ácido metanosulfónico como catalizador, el anión del líquido iónico usado es metilsulfonato.

5 Como regla general, la reacción del al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido de ácido carboxílico y el al menos un alcohol R^1-OH se lleva a cabo en al menos un reactor.

Si la reacción se lleva a cabo en varios reactores, los reactores se conectan preferentemente en serie. El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua, pero preferentemente se lleva a cabo de manera continua.

10 Los reactores pueden ser cualquier reactor que sea adecuado para llevar a cabo reacciones químicas en la fase líquida.

Los reactores adecuados son reactores de mezcla completa, tal como reactores tubulares o recipientes de tiempo de residencia incorporados, pero preferentemente reactores de mezcla completa, tal como tanques agitados, reactores de circuito cerrado, reactores de circuito de chorro o reactores de boquilla de chorro. Sin embargo, también se pueden usar combinaciones de sucesivos reactores de mezcla completa y reactores sin mezcla completa.

15 Opcionalmente, se pueden combinar varios reactores en un aparato de múltiples etapas. Dichos reactores son, por ejemplo, reactores de circuito cerrado con bandejas de tamiz incorporadas, recipientes en cascada, reactores de tubo con alimentación intermedia o columnas agitadas.

20 Preferentemente, se usan reactores de tanque agitado. Los reactores de tanque agitado generalmente están hechos de materiales metálicos, prefiriéndose el acero inoxidable. La mezcla de reacción se mezcla preferentemente intensamente con la ayuda de un agitador o una bomba de circulación.

25 En una realización preferente, el procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en un único tanque agitado. En una realización preferente adicional, el procedimiento de la invención se lleva a cabo en al menos dos tanques agitados, que están conectados entre sí en forma de cascada. Especialmente en el caso del control continuo del procedimiento, puede ser conveniente combinar varios reactores en forma de cascada para una reacción lo más completa posible. La mezcla de reacción se pasa sucesivamente a través de los reactores individuales, en donde se suministra la salida del primer reactor al segundo reactor, la salida del segundo reactor al tercer reactor, etc. La cascada puede incluir, por ejemplo, de 2 a 10 reactores, en el que son preferentes 2, 3, 4 o 5 reactores.

30 En la implementación discontinua del procedimiento, el ácido carboxílico y/o el anhídrido carboxílico y el alcohol R^1-OH y el líquido iónico y el catalizador pueden introducirse en el reactor simultáneamente o sucesivamente. El catalizador se puede introducir en forma pura o como una solución, preferentemente disuelta en uno de los materiales de partida y/o el líquido iónico, al principio o solo después de alcanzar la temperatura de reacción. Los anhídridos de ácido carboxílico a menudo reaccionan autocatalíticamente con alcoholes, es decir, sin catalizar a los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos (medios ésteres), por ejemplo, anhídrido ftálico al monoéster de ácido ftálico. Por lo tanto, a menudo se requiere un catalizador solo después de la primera etapa de reacción. Debido a las propiedades de solubilidad, generalmente es ventajoso añadir el líquido iónico al comienzo de la reacción.

35 En el caso del rendimiento continuo del procedimiento, las corrientes de los eductos, del líquido iónico y del catalizador en el reactor o, si se usa una cascada del reactor, se introducen preferentemente en el primer reactor de la cascada. El tiempo de residencia en el reactor o en los reactores individuales está determinado por el volumen de los reactores y la velocidad de flujo de los reactivos.

40 En una realización preferente, el procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo mediante suministro al sistema de reacción de un gas inerte en las condiciones de reacción. Para este propósito, el gas inerte puede pasar al espacio de gas del sistema de reacción o a la mezcla de reacción líquida. Preferentemente, el suministro del gas inerte al sistema de reacción es tal que se proporciona una gran superficie de intercambio entre la mezcla de reacción líquida y el gas inerte. El tratamiento con el gas inerte durante la reacción tiene un efecto de extracción y completa la eliminación del agua de reacción. Además, es posible introducir energía en el sistema de reacción suministrando un gas inerte calentado. En esta realización, la entrada de energía a través de la carcasa del reactor puede estrangularse en consecuencia. Esto ventajosamente puede reducir el sobrecalentamiento de la mezcla de reacción en las proximidades de la camisa del reactor y la formación de subproductos.

45 En una realización particularmente preferente, el gas inerte se introduce debajo de la superficie del líquido en la mezcla de reacción en ebullición para que burbujee a través de la mezcla de reacción. La presión del gas inerte debe ser suficientemente alta para superar la presión hidrostática de la mezcla de reacción por encima de la alimentación de gas inerte. Por ejemplo, el gas inerte puede introducirse de 20 a 50 cm por debajo de la superficie líquida de la mezcla de reacción.

55

- 5 El gas inerte puede alimentarse por cualquier medio adecuado. Estos incluyen, por ejemplo, lanzas de gas o boquillas. Las boquillas se pueden proporcionar en o cerca del fondo del reactor. Para este propósito, las boquillas se pueden diseñar como aberturas de una cámara hueca que rodean el reactor. Alternativamente, se pueden usar boquillas de inmersión con líneas de suministro adecuadas. Varias boquillas pueden, por ejemplo, disponerse en forma de corona. Las boquillas pueden estar dirigidas hacia arriba o hacia abajo. Las boquillas están preferentemente inclinadas hacia abajo.
- 10 Preferentemente, la mezcla de reacción se mezcla para efectuar un intercambio de mezcla de reacción en la región del reactor por debajo de la alimentación del gas inerte con la mezcla de reacción en la región del reactor por encima de la alimentación del gas inerte. Para mezclar, son adecuados, por ejemplo, agitadores o bombas de circulación. En una variante especial, se usa un denominado agitador de gas para suministrar el gas inerte y mezclar la mezcla de reacción.
- 15 Si el procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en al menos dos tanques agitados, que están conectados entre sí en forma de cascada, preferentemente todos los reactores de la cascada pasan a través del gas inerte. Si se trata más de un reactor con el gas inerte, esto puede realizarse en paralelo a los reactores individuales o el gas inerte puede pasar a través de varios reactores sucesivamente. También son concebibles combinaciones en las que se burbujan dos o más reactores con gas inerte nuevo y el vapor que contiene el gas inerte se pasa desde al menos uno de los reactores a través de al menos un reactor adicional.
- 20 Por ejemplo, en una cascada de n reactores, uno puede introducir gas inerte fresco en el último reactor aguas abajo, que los vapores que contienen gas inerte del enésimo reactor recogen y vaporizan en la mezcla de reacción en el (n-primero) reactor, etc.
- 25 La esterificación se lleva a cabo de acuerdo con la presente invención en presencia de un gas inerte. Se entiende que un gas inerte significa un gas que, en las condiciones de procedimiento dadas, no reacciona con los eductos, reactivos, solventes o los productos resultantes involucrados en la reacción. Los gases inertes adecuados son, por ejemplo, nitrógeno, helio, argón, etc. Preferentemente, se usa nitrógeno como gas inerte.
- 30 De acuerdo con la presente invención, el procedimiento se lleva a cabo con separación por destilación de al menos una porción del agua formada durante la reacción en forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol usado R¹-OH, que luego se recicla al menos parcialmente al sistema de reacción. Para esto, se elimina un vapor del sistema de reacción, este se condensa, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase de alcohol y se conduce la fase de alcohol al menos parcialmente de regreso al sistema de reacción. "Retroalimentación al sistema de reacción" significa que la fase de alcohol se pasa al menos a un reactor del sistema de reacción.
- 35 Para la condensación o condensación parcial del vapor se pueden usar todos los condensadores adecuados. Estos se pueden enfriar con cualquier medio de enfriamiento. Se prefieren condensadores con refrigeración por aire y/o refrigeración por agua, prefiriéndose particularmente la refrigeración por aire.
- El condensado resultante se somete a separación de fases en una fase acuosa y una fase orgánica. Por lo general, el condensado se pasa para este propósito en un separador de fase (decantador), donde se desagrega por decantación mecánica en dos fases, que se pueden extraer por separado. La fase acuosa se separa y, si es adecuado después del tratamiento, se puede desechar o usar como agua de extracción en el tratamiento posterior del éster.
- 40 Los vapores de los reactores individuales de una cascada se pueden combinar y condensar en conjunto. Opcionalmente, se pueden combinar varios reactores de la cascada para formar una subunidad, en cada caso las subunidades se acoplan a un condensador. También existe la posibilidad de acoplar cada reactor de la cascada con un condensador.
- 45 La fase de alcohol a reciclar puede dirigirse a cualquier reactor de una cascada o dividirse en múltiples reactores de la cascada. Sin embargo, se prefiere no dirigir la fase de alcohol para que se recicle al último reactor de la cascada. Preferentemente, la fase de alcohol a reciclar se pasa exclusiva o predominantemente al primer reactor de la cascada.
- Para el retorno de la fase de alcohol en el sistema de reacción, hay varias posibilidades. Una posibilidad es bombear la fase orgánica, opcionalmente después de calentar, a la mezcla de reacción líquida.
- 50 Para la optimización térmica del procedimiento, la fase de alcohol se puede reciclar a través de una columna (denominada columna de alcohol de retorno) en el sistema de reacción. En esta columna de alcohol de retorno, la fase de alcohol reciclado se pasa al menos a una porción del vapor. Es conveniente introducir la fase de alcohol en la parte superior o en la región superior en la columna de alcohol de retorno. El efluente condensado de la columna de alcohol de retorno vuelve al sistema de reacción. Cuando se usa una cascada de reactor, el condensado efluente de la columna de alcohol de retorno se introduce preferentemente en el primer reactor. El reciclaje de la fase de alcohol a través de la columna de alcohol de retorno tiene la ventaja de que la fase de alcohol reciclado se precalienta y se libera de las trazas de agua que quedan tras la separación de fases en la fase orgánica o se disuelven de acuerdo con su solubilidad termodinámica en la fase orgánica. La columna de alcohol de retorno puede
- 55

- 5 ser, por ejemplo, una columna de bandeja, una columna empaquetada o una columna de relleno. Un bajo número de etapas de separación es generalmente suficiente. Por ejemplo, es adecuada una columna con 2 a 10 platos teóricos. Cuando se usa una cascada de reactor, el vapor abandona preferentemente al menos el primer reactor a través de la columna de alcohol de retorno. Uno o más o todos los demás reactores también pueden tener una extracción de vapor a la columna de alcohol de retorno.
- El alcohol R¹-OH se usa preferentemente en exceso estequiométrico sobre los grupos carboxilo. Se supone que un anhídrido de ácido carboxílico tiene dos grupos carboxilo a esterificar. El alcohol R¹-OH se usa particularmente preferentemente en un exceso molar de 1 a 100 %, en particular en un exceso molar de 5 a 50 %, especialmente en un exceso molar de 7 a 15 %.
- 10 El catalizador se usa preferentemente en una cantidad de 0,5 a 5 % en moles, particularmente preferentemente de 1 a 2 % en moles, con base en la cantidad molar de los grupos carboxilo.
- Preferentemente, el catalizador de esterificación se selecciona de ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico. En particular, el ácido metanosulfónico se usa como catalizador de esterificación. El catalizador puede usarse como una sustancia pura o en forma de una solución acuosa.
- 15 En el contexto de la presente invención, el término "contenido total de cloro" denota la suma del contenido de cloro libre y unido de forma orgánica o inorgánica.
- El ácido metanosulfónico usado preferentemente tiene un contenido de cloro total no mayor que 20 ppm, preferentemente no mayor que 5 ppm, en particular no mayor que 1 ppm.
- 20 El ácido metanosulfónico usado tiene preferentemente un contenido de sulfato como máximo de 50 ppm, preferentemente como máximo de 20 ppm.
- Se puede obtener un ácido metanosulfónico puro particularmente adecuado mediante el procedimiento descrito en el documento WO 0050351. Tal MSA puro está disponible comercialmente bajo el nombre de Lutropur® de BASF SE, ya sea como una solución acuosa al 70 % (Lutropur® MSA) o como MSA anhidro (Lutropur® MSA100).
- 25 La esterificación se lleva a cabo preferentemente en un intervalo de temperatura de 60 a 250 °C, en particular de 120 a 240 °C.
- Las temperaturas óptimas dependen de los materiales de partida, el progreso de la reacción y la concentración del catalizador. Se pueden determinar fácilmente mediante experimentos para cada caso individual. Es necesario eliminar el agua de reacción que el alcohol puede destilar de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el intervalo de temperatura deseado se puede ajustar por la presión en el reactor. En el caso de los alcoholes de bajo punto de ebullición, por lo tanto, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión reducida o presión ambiental y en el caso de los alcoholes de alto punto de ebullición bajo presión reducida.
- 30 Si se usa una cascada de varios reactores para la esterificación, todos los reactores de una cascada pueden funcionar a la misma temperatura. En general, sin embargo, se prefiere aumentar constantemente la temperatura desde el primero hasta el último reactor de una cascada, en la que un reactor funciona a la misma temperatura o más alta que el reactor aguas arriba en la dirección del flujo de la mezcla de reacción. Convenientemente, todos los reactores pueden funcionar sustancialmente a la misma presión.
- 35 La esterificación se lleva a cabo preferentemente a presión ambiente o bajo presión reducida. La esterificación se lleva a cabo preferentemente a una presión de 0,001 a 2,0 bar, más preferentemente de 0,01 a 1,1 bar.
- 40 La esterificación puede llevarse a cabo en ausencia de un disolvente externo o en presencia de un disolvente orgánico. Preferentemente, la esterificación se lleva a cabo en ausencia de un disolvente externo.
- Si la esterificación se lleva a cabo en presencia de un disolvente externo, es preferentemente un disolvente orgánico que es inerte en las condiciones de reacción. Estos incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos o éteres. El disolvente se selecciona preferentemente de pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, dibutil éter, THF, dioxano, N,N-dimetilformamida, dimetil sulfuro, polimetil sulfuro de dimetilo, dimetil sulfato de dimetilo, polimetil sulfuro de metilo por ejemplo, polialquilenglicoles tal como polietilenglicoles (PEG), monoalquiléteres de polialquilenglicol (C₁-C₄) tal como éter de polietilenglicol monometil éter (MPEG), éteres alquílicos de polialquilenglicol di (C₁-C₄) tal como éteres de polietilenglicol dimetil que tienen un punto de ebullición superior a 200°C y sus mezclas.
- 45 En general, la proporción del líquido iónico en la mezcla de reacción es de 1 a 50 % en peso, preferentemente de 2 a 45 % en peso, en particular de 5 a 40 % en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción.
- Una vez completada la reacción, el fondo de la mezcla de reacción generalmente consiste en dos fases, una fase orgánica que contiene el éster deseado y el exceso de alcohol, y una fracción iónica que contiene el líquido iónico, el

catalizador y/o sus derivados y pequeñas cantidades de éster de ácido carboxílico (n) y/o ácido carboxílico sin reaccionar.

5 En general, tras completar la reacción, la fracción iónica que contiene al menos un catalizador, así como opcionalmente ácido carboxílico sin reaccionar y/o anhídrido carboxílico sin reaccionar, se separa de la mezcla de reacción y se usa de nuevo para otras reacciones de esterificación.

Por lo general, la separación de la mezcla de reacción en la fase orgánica y la fracción iónica se realiza mediante un procedimiento de automezcla (separación de fases). Para este fin, la mezcla de reacción se pasa a un separador de fase (decantador) donde se descompone por decantación mecánica en dos fases (la fase del producto orgánico y la fracción iónica), que se pueden extraer por separado.

10 Si la separación no se puede lograr o solo se logra de forma incompleta mediante automezcla (separación de fases), la separación se puede hacer de forma adicional o extractiva. Como regla general, la mezcla de reacción se extrae usando un disolvente que disuelve muy bien el compuesto de éster pero se mezcla solo ligeramente o nada con el líquido iónico. Alternativamente, un disolvente que disuelve muy bien el líquido iónico pero que se mezcla solo ligeramente o nada con el compuesto de éster también puede usarse para la separación extractiva de la mezcla de
15 reacción.

Los disolventes adecuados para la extracción, que solo se mezclan ligeramente o no con el líquido iónico, se seleccionan, por ejemplo, de hidrocarburos alifáticos, tal como pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclopentano o ciclohexano, hidrocarburos alifáticos halogenados, como diclorometano, triclorometano, tetracloruro de carbono, o 1,2-dicloroetano de hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno, xileno, hidrocarburos aromáticos halogenados, como clorobenceno, diclorobencenos, éteres, como dietil éter, metil terc-butil éter, dibutil éter, tetrahidrofurano o dioxano, así como alquitrilo-C₁-C₄ tal como acetonitrilo o propionitrilo, y similares.

Un disolvente que disuelve muy bien el líquido iónico pero que se mezcla solo ligeramente o nada con el compuesto de éster se usa preferentemente para la separación por extracción de la mezcla de reacción. Los disolventes adecuados para este propósito son, por ejemplo, seleccionados de agua y alcoholes C₁-C₄, tal como metanol, etanol o 2-propanol, en particular agua.

Tras la separación, la fracción iónica que contiene el líquido iónico, el catalizador y/o sus derivados, así como pequeñas cantidades de éster de ácido carboxílico y/o ácido carboxílico sin reaccionar pueden almacenarse y volverse a usar para otras reacciones.

Tras la separación, la fase orgánica que contiene el éster deseado y el exceso de alcohol, se someten a etapas adicionales de tratamiento y/o purificación.

En general, la fase orgánica se lava para tratamiento adicional con base acuosa para neutralizar cualquier compuesto ácido contenido en el mismo y/o eliminar. Posteriormente, el exceso de alcohol se elimina por destilación. La secuencia de las etapas del procedimiento puede variar. En este caso, la mayor parte del alcohol sin reaccionar se destila a presión atmosférica o al vacío. Los últimos rastros del alcohol pueden eliminarse por ejemplo, por destilación al vapor, especialmente en el intervalo de temperatura de 120 a 225°C bajo vacío. La separación del alcohol puede llevarse a cabo como un primer o último etapa de preparación.

La neutralización de las sustancias ácidas, como los ácidos carboxílicos, los ésteres de ácidos carboxílicos u opcionalmente los catalizadores ácidos, se lleva a cabo mediante la adición de bases, por ejemplo, de carbonatos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, carbonatos de hidrógeno o hidróxidos. El agente neutralizante puede usarse en forma sólida o preferentemente como una solución, en particular como una solución acuosa. Aquí, a menudo se usa una solución de hidróxido de sodio de una concentración de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente de 0,5 a 15 % en peso, en particular de 1 a 10 % en peso. El agente neutralizante se agrega en una cantidad correspondiente a una a cuatro veces, más preferentemente una a dos veces, la cantidad estequiométrica determinada por valoración.

45 Durante la destilación, el éter del alcohol R¹-OH usado como subproducto también se elimina, si está presente. Esto generalmente está contenido en las mezclas de reacción obtenidas por el procedimiento de acuerdo con la presente invención en una cantidad de <2 % en peso, preferentemente <1 % en peso (determinado por mediciones cualitativas de GC en muestras derivatizadas). Si se desea, el éter obtenido puede convertirse nuevamente en el alcohol R¹-OH mediante escisión con éter ácido.

El exceso de alcohol R¹-OH puede volver a usarse directamente o purificarse adicionalmente, por ejemplo, por destilación.

El éster de ácido carboxílico resultante está sustancialmente libre de impurezas sólidas. Sin embargo, puede someterse a filtración para eliminar cualquier sólido suspendido presente en el reactor.

Los alcoholes R¹-OH usados de acuerdo con la presente invención son alcanoles C₅-C₁₃. Los alcanoles C₅-C₁₃ pueden ser de cadena lineal o ramificada o pueden consistir en mezclas de alcanoles C₅-C₁₃ de cadena lineal y ramificada. Los alcanoles C₅-C₁₃ preferentes incluyen, por ejemplo, n-pentanol, 2-metilbutanol, n-hexanol,

55

n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isoctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-Undecanol, isoundecanol, n-dodecanol, isododecanol, n-tridecanol o isotridecanol, así como sus mezclas. Los alcoholes C₇-C₁₂ son particularmente preferentes.

5 Como alcoholes R¹-OH particularmente preferentes pueden ser alcoholes C₇-C₁₂ de cadena lineal o ramificada o pueden consistir en mezclas de alcoholes de C₇-C₁₂ de cadena lineal y ramificada. Los alcoholes C₇-C₁₂ particularmente preferentes incluyen, por ejemplo, n-octanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol o n-dodecanol, así como sus mezclas. En particular, el 2-etilhexanol se usa como alcohol en el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Los alcoholes C₇-C₁₂ particularmente preferentes se definen con más detalle a continuación.

10 Heptanol

Los heptanoles usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden ser de cadena lineal o ramificada o pueden consistir en mezclas de heptanoles de cadena lineal y ramificada. Se da preferencia al uso de mezclas de heptanoles ramificados, también conocidos como isoheptanol, que se preparan mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente con cobalto de dimerpropeno, obtenible, por ejemplo, mediante el procedimiento Dimersol® y la posterior hidrogenación de los isoheptanales resultantes para formar una mezcla de isoheptanol. De acuerdo con su producción, la mezcla de isoheptanol así obtenida consiste en varios isómeros. Se pueden obtener heptanoles de cadena lineal sustancialmente mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente con cobalto de 1-hexeno y la posterior hidrogenación del n-heptanal resultante a n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o dimerpropeno se puede llevar a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos per se: en la hidroformilación con catalizadores de rodio disueltos homogéneamente en el medio de reacción, pueden formarse tanto carbonilos de rodio no complejados in situ bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación en la mezcla de reacción de hidroformilación bajo la acción del gas de síntesis, por ejemplo a partir de sales de rodio, como también compuestos de carbonilo de rodio complejados, en particular complejados con fosfinas orgánicas tal como trifenilfosfina, o fosfitos orgánicos, preferentemente bifosfitos quelantes, como se describe por ejemplo en el documento US-A 5288918, que se pueden usar como catalizador. En la hidroformilación catalizada por cobalto de estas olefinas, generalmente en la mezcla de reacción se usan compuestos solubles de cobalto carbonilo, que se forman bajo las condiciones de la hidroformilación bajo la acción del gas de síntesis in situ a partir de sales de cobalto. Si la hidroformilación catalizada por cobalto se lleva a cabo en presencia de triarilfosfinas, los heptanoles deseados se forman directamente como producto de hidroformilación, de modo que ya no se requiere más hidrogenación de la función de aldehído.

Para la hidroformilación catalizada por cobalto de las mezclas de isómero 1-hexeno o hexeno, por ejemplo, los procedimientos establecidos industrialmente explicados en Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlín, 1980, p.162-168, como el procedimiento Ruhrchemie, son adecuados, como el procedimiento de BASF, el procedimiento de Kuhlmann o el procedimiento de Shell. Mientras que los procedimientos de Ruhrchemie, BASF y Kuhlmann funcionan con compuestos de carbonato de cobalto no modificados con ligando como catalizadores y, por lo tanto, obtienen mezclas hexanales, el procedimiento Shell (documento DE-A 1593368) usa compuestos de carbonato de cobalto modificado con ligando fosfito o fosfito como catalizador, que conduce directamente a las mezclas de hexanol debido a su alta actividad de hidrogenación adicional. Realizaciones ventajosas para llevar a cabo la hidroformilación con complejos de cobalto carbonilo no modificados con ligando se describen en detalle en los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297.

Para la hidroformilación catalizada por rodio de las mezclas de isómero 1-hexeno o hexeno, el procedimiento de hidroformilación de baja presión de rodio establecido industrialmente puede usarse con compuestos de carbonato de rodio modificado con ligando de trifenilfosfina, como es el tópico de la patente de los Estados Unidos Núm. 4.147.830. Para la hidroformilación catalizada con rodio de olefinas de cadena larga, como las mezclas de isómeros de hexano obtenidas por los procedimientos mencionados anteriormente, es ventajoso usar compuestos de carbonilo de rodio no modificados con ligando como catalizador, en contraste con el procedimiento de baja presión, una presión más alta de 80 a 400 bar. La implementación de dicho procedimiento de hidroformilación de alta presión de rodio se describe por ejemplo en los documentos EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

Las mezclas de isoheptanal obtenidas después de la hidroformilación de las mezclas de isómero hexeno se hidrogenan catalíticamente de manera convencional para dar mezclas de isoheptanol. Para este propósito, se da preferencia al uso de catalizadores heterogéneos que, como componente catalíticamente activo, contienen metales y/u óxidos metálicos de del subgrupo VI a VIII así como del I de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, opcionalmente incluidos en un material de soporte como Al₂O₃, SiO₂ y/o TiO₂. Tales catalizadores se describen por ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. La hidrogenación de los isoheptanales se realiza particularmente ventajosamente con un exceso de hidrógeno de 1,5 a 20 % por encima de la cantidad de hidrógeno requerida estequiométricamente para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200°C y bajo una presión de hidrógeno de 25 a 350 bar, y para evitar las reacciones secundarias, la hidrogenación se alimenta de acuerdo con el documento DE-A 2628987 de una pequeña cantidad de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 01087809.

Octanol

El 2-etilhexanol, que fue el alcohol plastificante producido en las mayores cantidades durante muchos años, puede obtenerse mediante la condensación aldólica de n-butiraldehído a 2-etilhexenal y su posterior hidrogenación a 2-etilhexanol (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5° Ed., vol. A 10, pp. 137-140, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

Se pueden obtener octanoles de cadena lineal sustancialmente por hidroformilación de 1-hepteno catalizada por rodio o preferentemente con cobalto y la posterior hidrogenación del n-octanal resultante a n-octanol. El 1-hepteno requerido para esto se puede obtener de la síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch.

El alcohol isooctanol, en contraste con el 2-etilhexanol o el n-octanol, debido a su procedimiento de preparación, no es un compuesto químico uniforme sino una mezcla de isómeros de alcoholes C8 ramificados de manera diferente, por ejemplo 2,3-dimetil-1-hexanol, 3,5-dimetil-1-hexanol, 4,5-dimetil-1-hexanol, 3-metil-1-heptanol y 5-metil-1-heptanol, que puede tener isooctanol presente en diferentes proporciones, dependiendo de las condiciones de producción y los procesos usados. El isooctanol generalmente se prepara mediante la codimerización de propeno con butenos, preferentemente n-butenos, y la posterior hidroformilación de la mezcla resultante de isómeros de hepteno. La mezcla de isómeros de octanal obtenida en la hidroformilación se puede hidrogenar de manera convencional al isooctanol.

La codimerización de propeno con butenos en heptenos isoméricos se puede llevar a cabo ventajosamente con la ayuda del procedimiento Dimersol® catalizado homogéneamente (Chauvin et al., Chem. Ind., mayo de 1974, págs. 375-378), en el que como catalizador se usa un complejo soluble de níquel-fosfina en presencia de un compuesto de cloro etilaluminio, por ejemplo, dicloruro de etilaluminio. Como ligandos de fosfina para el catalizador de complejo de níquel, por ejemplo, se pueden usar tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribencilfosfina. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 0 a 80°C, en la que ventajosamente se ajusta una presión, en la cual las olefinas se disuelven en la mezcla de reacción líquida (Cornils, Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, 2° ed., vol. 254-259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

Como alternativa al procedimiento Dimersol®, que funciona de manera homogénea en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos también se puede llevar a cabo con catalizadores de NiO heterogéneos depositados en un soporte, obteniéndose distribuciones de isómeros de hepteno similares a las del procedimiento catalizado de manera homogénea. Tales catalizadores se usan, por ejemplo, en el denominado procedimiento Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, págs. 31-33), un catalizador heterogéneo de níquel específico bien adaptado para dimerización de olefinas o codimerización es, por ejemplo, como se describe en el documento WO 9514647.

En lugar de catalizadores con base en níquel, los catalizadores heterogéneos ácidos de Brønsted también se pueden usar para la codimerización de propeno con butenos, obteniéndose generalmente heptenos ramificados más altos que en los procedimientos catalizados con níquel. Ejemplos de catalizadores adecuados para este propósito son los catalizadores sólidos de ácido fosfórico, por ejemplo, con tierra de diatomeas impregnada con ácido fosfórico o tierra de diatomeas, tal como se usa por el procedimiento PolyGas® para dimerización de olefinas u oligomerización (Chitnis et al; Hydrocarbon Engineering 10, No. 6 - junio de 2005). Los catalizadores de ácido de Brønsted que son muy adecuados para la copolimerización de propeno y butenos en heptenos son zeolitas, para lo cual se usa el procedimiento EMOGAS®, que se ha desarrollado sobre la base del procedimiento PolyGas®.

Las mezclas de isómero 1-hepteno y hepteno, de acuerdo con lo explicado anteriormente en relación con la producción de mezclas de isómeros de n-heptanal e heptanal, son convertidas mediante procedimientos conocidos por medio de hidroformilación catalizada con rodio o cobalto, preferentemente hidroformilación catalizada con cobalto, en mezclas de n-octanal o de isómeros de octanal. Estas se hidrogenan por ejemplo usando uno de los catalizadores mencionados anteriormente en relación con la preparación de n-heptanol e isoheptanol a los octanoles correspondientes.

Nonanol

El nonanol de cadena lineal sustancial se puede obtener mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente con cobalto de 1-octeno y la posterior hidrogenación del n-nonanal así obtenido. La olefina de partida 1-octeno puede obtenerse, por ejemplo, mediante una oligomerización de etileno por medio de un catalizador de complejo de níquel soluble homogéneo en el medio de reacción - 1,4-butanodiol - con, por ejemplo, ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligandos. Este procedimiento también se conoce con el nombre de procedimiento Shell Higher Olefins Process o SHOP (véase Weisermeil, Arpe: Industrielle Organische Chemie, 5° ed., p 96, Wiley-VCH, Weinheim 1998).

El componente de alcohol isononanol usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención no es un compuesto químico uniforme sino una mezcla de alcoholes-C₉ isoméricos, ramificados de manera diferente que, dependiendo de la naturaleza de su preparación, en particular también de los materiales de partida usados, pueden tener diferentes grados de ramificación. En general, los isononanoles se preparan por dimerización de butenos a mezclas de isoocenos, hidroformilación posterior de las mezclas de isoocenos e hidrogenación de las mezclas

isononales resultantes a mezclas de isononanol, como se explica en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A1, S. 291 - 292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

5 Se pueden usar isobuteno, cis- y trans-2-buteno, así como 1-buteno o mezclas de estos isómeros de buteno como material de partida para la preparación de los isononanos. En la dimerización de isobuteno puro catalizado principalmente por líquido, por ejemplo, ácido sulfúrico o fosfórico, o por sólido, por ejemplo, ácido fosfórico o zeolitas o ácidos de Brønsted aplicados sobre kieselguhr, SiO₂ o Al₂O₃ como material portador, se obtiene predominantemente el 2,4,4-trimetilpenteno altamente ramificado, también denominado diisobutileno, que tras la hidroformilación e hidrogenación del aldehído proporciona isononanos altamente ramificados.

10 Se da preferencia a los isononanos que tienen un menor grado de ramificación. Dichas mezclas de isononanol de baja ramificación se preparan a partir de los butenos lineales 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que pueden contener opcionalmente cantidades aún más bajas de isobuteno, a través de la ruta descrita anteriormente de dimerización de buteno, hidroformilación de isooceno y la hidrogenación de las mezclas de isononales resultantes. Una materia prima preferente es el denominado Refinado II, del corte C₄ de un craqueo, por ejemplo, un craqueo de vapor, después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno por su hidrogenación parcial a butenos lineales o su separación por destilación extractiva, por ejemplo por medio de N-metilpirrolidona, y la posterior eliminación catalizada por ácido de Brønsted del isobuteno contenido en él mediante su reacción con metanol o isobutanol por procedimientos establecidos industrialmente para formar el aditivo de combustible metil-terc-butiléter (MTBE) o isobutil-terc-butiléter que sirve para obtener isobuteno puro.

20 El Refinado II contiene, además de 1-buteno y cis- y trans-2-buteno, n- e isobutano y cantidades residuales de hasta 5 % en peso de isobuteno.

25 La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de butenos contenida en el refinado II se puede llevar a cabo mediante los procedimientos comunes practicados industrialmente, como se describe anteriormente en relación con la producción de mezclas de isoheptenos, por ejemplo, mediante catalizadores heterogéneos de ácido Brønsted, como se usan en los procedimientos PolyGas® o EMOGAS®, mediante el procedimiento DimersoI® usando catalizadores de complejo de níquel disueltos homogéneamente en el medio de reacción o mediante catalizadores heterogéneos que contienen óxido de níquel (II) de acuerdo con el procedimiento Octol® o el procedimiento de acuerdo con WO 9514647.. Las mezclas de isooceno resultantes se convierten en mezclas de isononanos mediante los procedimientos conocidos descritos anteriormente en relación con la preparación de mezclas de isómeros heptanal por medio de hidroformilación catalizada con rodio o cobalto, preferentemente hidroformilación catalizada con cobalto. Estos se hidrogenan, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados anteriormente en relación con la preparación de isoheptanol a las mezclas de isononanol adecuadas.

35 Las mezclas de isononanol isómeros así preparadas se pueden caracterizar por su isoindex, que se puede calcular a partir del grado de ramificación de los componentes isononanol isoméricos individuales en la mezcla de isononanol multiplicado por su porcentaje en la mezcla de isononanol. Por lo tanto, el n-nonanol, por ejemplo, contribuye con el valor 0, los metil octanos (una rama) con el valor 1 y los dimetilheptanos (2 ramas) con el valor 2 al isoindex de una mezcla de isononanos. Cuanto mayor es la linealidad, menor es el isoindex de la respectiva mezcla de isononanol. En consecuencia, el isoindex de una mezcla de isononanol se puede determinar mediante la separación cromatográfica de gases de la mezcla de isononanol en sus isómeros individuales y la cuantificación concomitante de su porcentaje en la mezcla de isononanol, determinada por procedimientos estándar de análisis de cromatografía de gases. Con el fin de aumentar la volatilidad y mejorar la separación cromatográfica de gases de los nonanos isoméricos, estos se trimetilsililan convenientemente antes del análisis cromatográfico de gases por procedimientos estándar, por ejemplo, por reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida. Para lograr la mejor separación posible de los componentes individuales en el análisis cromatográfico de gases, se usan preferentemente columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Dichas columnas capilares están disponibles comercialmente y solo se necesitan unos pocos experimentos de rutina de aquellos con experiencia en la técnica para seleccionar entre la amplia gama de productos adecuados para esta tarea de separación.

45 Los isononanos usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención están generalmente esterificados o eterificados con un iso-nanolano que tiene un isoindex de 0,8 a 2, preferentemente de 1,0 a 1,8 y particularmente preferentemente de 1,1 a 1,5, que se puede preparar por los procedimientos mencionados anteriormente.

55 A modo de ejemplo, solo se proporcionan a continuación las posibles composiciones de mezclas de isononanol, ya que se pueden usar en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, en el que se debe tener en cuenta que las proporciones de los isómeros en la mezcla de isononanol dependen de la composición del material de partida, como por ejemplo el refinado II, cuya composición de los butenos relacionados con la producción puede variar y dependiendo de las condiciones de producción aplicadas, por ejemplo, la edad de los catalizadores usados y las condiciones de temperatura y presión que se deben igualar, pueden variar

Por ejemplo, una mezcla de isononanol preparada por hidroformilación catalizada por cobalto seguida de hidrogenación a partir de una mezcla de isooceno producida usando refinado II como materia prima por medio del catalizador y el procedimiento del documento WO 9514647 puede tener la siguiente composición:

ES 2 755 389 T3

- 1,73 a 3,73 % en peso, preferentemente de 1,93 a 3,53 % en peso, preferentemente particularmente de 2,23 a 3,23 % en peso de 3-etil-6-metilhexanol;
- 0,38 a 1,38 % en peso, preferentemente 0,48 a 1,28 % en peso, preferentemente particularmente de 0,58 a 1,18 % en peso de 2,6-dimetilheptanol;
- 5 — 2,78 a 4,78 % en peso, preferentemente de 2,98 a 4,58 % en peso, preferentemente particularmente de 3,28 a 4,28 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- 6,30 a 16,30 % en peso, preferentemente de 7,30 a 15,30 % en peso, preferentemente particularmente de 8,30 a 14,30 % en peso de 3,6-dimetilheptanol;
- 10 — 5,74 a 11,74 % en peso, preferentemente de 6,24 a 11,24 % en peso, preferentemente particularmente de 6,74 a 10,74 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- 1,64 a 3,64 % en peso, preferentemente de 1,84 a 3,44 % en peso, más preferentemente de 2,14 a 3,14 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- 1,47 a 5,47 % en peso, preferentemente de 1,97 a 4,97 % en peso, preferentemente particularmente de 2,47 a 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil- 4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- 15 — 4,00 a 10,00 % en peso, preferentemente de 4,50 a 9,50 % en peso, preferentemente particularmente de 5,00 a 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- 0,99 a 2,99 % en peso, preferentemente de 1,19 a 2,79 % en peso, preferentemente particularmente de 1,49 a 2,49 % en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- 20 — 2,45 a 8,45 % en peso, preferentemente 2,95 a 7,95 % en peso, preferentemente particularmente de 3,45 a 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metil-octanol;
- 1,21 a 5,21 % en peso, preferentemente de 1,71 a 4,71 % en peso, más preferentemente de 2,21 a 4,21 % en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- 1,55 a 5,55 % en peso, preferentemente de 2,05 a 5,05 % en peso, preferentemente particularmente de 2,55 a 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;
- 25 — 1,63 a 3,63 % en peso, preferentemente de 1,83 a 3,43 % en peso, preferentemente particularmente de 2,13 a 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- 0,98 a 2,98 % en peso, preferentemente de 1,18 a 2,78 % en peso, preferentemente particularmente de 1,48 a 2,48 % en peso de 5-metil-octanol;
- 30 — 0,70 a 2,70 % en peso, preferentemente de 0,90 a 2,50 % en peso, preferentemente particularmente de 1,20 a 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
- 1,96 a 3,96 % en peso, preferentemente de 2,16 a 3,76 % en peso, preferentemente particularmente de 2,46 a 3,46 % en peso de 7-metil-octanol;
- 1,24 a 3,24 % en peso, preferentemente 1,44 a 3,04 % en peso, preferentemente particularmente de 1,74 a 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;
- 35 — 0,1 a 3 % en peso, preferentemente de 0,2 a 2 % en peso, preferentemente particularmente de 0,3 a 1 % en peso de n-nonanol;
- 25 a 35 % en peso, preferentemente de 28 a 33 % en peso, preferentemente particularmente de 29 a 32 % en peso de otros alcoholes que tienen 9 y 10 átomos de carbono; a condición de que la suma total de dichos componentes sea de 100 % en peso.
- 40 De acuerdo con lo anterior, una mezcla de isononanol preparada por hidroformilación catalizada por cobalto seguido de hidrogenación usando una mezcla de buteno que contiene etileno como materia prima por la mezcla de iso-octeno de procedimiento polygas® o EMOGAS® puede usarse en el intervalo de las siguientes composiciones La composición de la materia prima y las variaciones de las condiciones de reacción aplicadas oscilan de:

- 6,0 a 16,0 % en peso, preferentemente 7,0 a 15,0 % en peso, preferentemente particularmente de 8,0 a 14,0 % en peso de n-nonanol;
- 12,8 a 28,8 % en peso, preferentemente 14,8 a 26,8 % en peso, preferentemente particularmente 15,8 a 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;
- 5 — 12,5 a 28,8 % en peso, preferentemente 14,5 a 26,5 % en peso, preferentemente particularmente 15,5 a 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;
- 3,3 a 7,3 % en peso, preferentemente 3,8 a 6,8 % en peso, preferentemente particularmente 4,3 a 6,3 % en peso de 2-metil-octanol;
- 10 — 5,7 a 11,7 % en peso, preferentemente 6,3 a 11,3 % en peso, preferentemente particularmente de 6,7 a 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;
- 1,9 a 3,9 % en peso, preferentemente de 2,1 a 3,7 % en peso, preferentemente particularmente de 2,4 a 3,4 % en peso, de 2-etilheptanol;
- 1,7 al 3,7 % en peso, preferentemente 1,9 a 3,5 % en peso, preferentemente particularmente de 2,2 a 3,2 % en peso de 2-propilhexanol;
- 15 — 3,2 a 9,2 % en peso, preferentemente de 3,7 a 8,7 % en peso, preferentemente particularmente de 4,2 a 8,2 % en peso, de 3,5-dimetilheptanol;
- 6,0 a 16,0 % en peso, preferentemente 7,0 a 15,0 % en peso, preferentemente particularmente de 8,0 a 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;
- 20 — 1,8 a 3,8 % en peso, preferentemente de 2,0 a 3,6 % en peso, preferentemente particularmente de 2,3 a 3,3 % en peso, de 2,3-dimetilheptanol;
- 0,6 a 2,6 % en peso, preferentemente 0,8 a 2,4 % en peso, preferentemente particularmente 1,1 a 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;
- 2,0 a 4,0 % en peso, preferentemente 2,2 a 3,8 % en peso, preferentemente particularmente 2,5 a 3,5 % en peso de 2-etil-4-metilhexanol;
- 25 — 0,5 a 6,5 % en peso, preferentemente 1,5 a 6 % en peso, preferentemente particularmente 1,5 a 5,5 % en peso de otros alcoholes que tienen 9 átomos de carbono;

a condición de que la suma total de dichos componentes sea de 100 % en peso.

Decanol

30 El componente de alcohol isodecanol usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención no es un compuesto químico uniforme sino una mezcla compleja de decanoles isoméricos ramificados de manera diferente.

35 En general, esto se debe a la trimerización de propileno catalizada con ácido de níquel o Brønsted, por ejemplo mediante el procedimiento PolyGas® o EMOGAS® mencionado anteriormente, la posterior hidroformilación de la mezcla de isómeros de isonona resultante por medio de catalizadores homogéneos de carbonato de rodio o cobalto, preferentemente por medio de catalizadores de cobalto carbonilo e hidrogenación de la mezcla de isómero isodecanal resultante, por ejemplo por medio de los catalizadores y procedimientos mencionados anteriormente en relación con la preparación de alcoholes C₇ a C₉ (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5. Auflage, Bd. A1, S. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol producido de esta manera es generalmente altamente ramificado.

40 El 2-propilheptanol usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser 2-propilheptanol puro o puede ser mezclas de isómeros de propilheptanol, como las que generalmente se forman en la producción industrial de 2-propilheptanol y también se conocen comúnmente como 2-propilheptanol.

45 El 2-propilheptanol puro se puede obtener mediante condensación aldólica de n-valeraldehído y posterior hidrogenación del 2-propilheptenal resultante, por ejemplo, de acuerdo con el documento US-A 2921089. En general, el 2-propilheptanol comercialmente disponible contiene, además del componente principal 2-propilheptanol, uno o más de los isómeros de 2-propilheptanol, como 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropilheptanol, 2-isopropilo 4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. La presencia de otros isómeros de 2-propilheptanol, por ejemplo 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metilheptanol y/o

2-etil-2,5-dimetilhexanol en 2-propilheptanol es posible debido a bajas tasas de formación de los precursores de aldehído de estos isómeros en el curso de la condensación de aldol, estos, si los hay, contenían solo en cantidades traza en 2-propilheptanol y juegan para las propiedades plastificantes de los compuestos preparados a partir de tales mezclas de isómeros de 2-propilheptanol prácticamente sin papel.

5 Como material de partida para la preparación de 2-propilheptanol, se pueden usar varias fuentes de hidrocarburos, por ejemplo 1-buteno, 2-buteno, refinado I - una mezcla de alcano / alqueno obtenida del corte C4 de un craqueo tras la separación de alenos, acetilenos y dienos, que todavía contiene cantidades considerables de isobuteno además de 1 y 2-buteno- o refinado II, que se obtiene del refinado I por separación de isobuteno y contiene como componentes olefínicos solo pequeñas cantidades de isobuteno excepto 1 y 2-buteno. Por supuesto, las mezclas de refinado I y refinado II pueden usarse como materia prima para la producción de 2-propilheptanol. Estas olefinas o mezclas de olefinas pueden hidroformilarse de acuerdo con procedimientos convencionales con catalizadores de cobalto o rodio, en los que a partir de 1-buteno se forma una mezcla de n- e iso-valeraldehído - el nombre iso-valeraldehído se refiere al compuesto 2-metilbutanal- cuya relación n/iso puede variar dentro de límites relativamente amplios dependiendo del catalizador y las condiciones de hidroformilación usadas. Por ejemplo, cuando se usa un catalizador homogéneo de rodio modificado con trifenilfosfina (Rh/TPP) a partir de 1-buteno, se forman n e iso-valeraldehído en una relación n/iso de generalmente 10:1 a 20:1, mientras que cuando se usa con ligandos de fosfito, por ejemplo, de acuerdo con el documento US 5.288.918 o WO 05028407, o con catalizadores de hidroformilación de rodio modificados con ligandos de fosforamidita, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO 0283695, se forma casi exclusivamente n-valeraldehído. Mientras que el sistema catalizador Rh / TPP convierte el 2-buteno muy lentamente en la hidroformilación, de modo que la mayor parte del 2-buteno se puede recuperar de la mezcla de hidroformilación, la hidroformilación del 2-buteno con el ligando de fosfito mencionado o el ligando de fosforamidita modificado catalizadores de rodio, forma predominantemente n-valeraldehído. Por otro lado, el isobuteno contenido en la materia prima olefínica está hidroformilado, aunque a una velocidad diferente, desde prácticamente todos los sistemas catalíticos hasta 3-metilbutanal y, en menor medida, del catalizador hasta el pivalaldehído.

Los aldehídos C5 obtenidos, dependiendo de los materiales de partida y los catalizadores usados, es decir, n-valeraldehído, opcionalmente en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, pueden, si se desea, separarse completa o parcialmente por destilación en el componentes individuales antes de la condensación aldólica, de modo que aquí también existe la posibilidad de influir y controlar la composición de isómeros del componente de alcohol C10 usado en el procedimiento de producción de acuerdo con la presente invención. Asimismo, es posible añadir la mezcla de aldehído C5 como se formó en la hidroformilación a la condensación aldólica sin separación previa de los isómeros individuales. En la condensación aldólica, que puede llevarse a cabo por medio de un catalizador básico, tal como una solución acuosa de hidróxido de sodio o potasio, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en los documentos EP-A 366089, US-A 4426524 o US-A 5434313, cuando se usa n-valeraldehído surge como el único producto de condensación 2-propilheptenal, mientras que cuando se usa una mezcla de aldehídos C5 isoméricos se forma una mezcla isomérica de los productos de la condensación de homoaldol, las mismas moléculas de aldehído y la condensación cruzada de aldol, se forman diferentes isómeros de valeraldehído. Por supuesto, la condensación de aldol puede controlarse mediante la implementación dirigida de isómeros individuales de modo que se forme predominantemente o completamente un solo isómero de condensación aldólica. Los productos de condensación aldólica en cuestión pueden entonces, generalmente después de una separación por destilación previa, preferentemente destilativa de la mezcla de reacción y, si se desea, purificación por destilación, hidrogenarse con catalizadores de hidrogenación convencionales, por ejemplo, los mencionados anteriormente para la hidrogenación de aldehídos, a los alcoholes o mezclas de alcohol correspondientes.

45 En general, las mezclas de 2-propilheptanol con dichos isómeros de propilheptanol se usan en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, en el que el contenido de 2-propilheptanol es al menos del 50 % en peso, preferentemente del 60 al 98 % en peso y preferentemente particularmente de 80 a 95 % en peso, en particular 85 a 95 % en peso.

50 Las mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol incluyen, por ejemplo, de 60 a 98 % en peso de 2-propilheptanol, de 1 a 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol y de 0,01 a 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol y 0,01 a 24 % en peso de 2-isopropilheptanol, en las que la suma de las proporciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferentemente, las proporciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

55 Otras mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol incluyen, por ejemplo, de 75 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, de 2 a 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol, de 1 a 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol, 0,1 a 4 % en peso de 2-isopropilheptanol, 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso 2-isopropil-5-metil-hexanol, en las que la suma de las proporciones de los constituyentes individuales no excede 100 % en peso. Preferentemente, las proporciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

60 Las mezclas preferentes de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol incluyen las que contienen 85 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 5 a 12 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de

2-propil-5-metilhexanol y 0,01 a 1 % en peso de 2-isopropilheptanol, en las que la suma de las proporciones de los constituyentes individuales no excede 100 % en peso. Preferentemente, las proporciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

5 Cuando se usan dichas mezclas de isómeros de 2-propilheptanol en lugar de 2-propilheptanol puro, la composición isomérica de los grupos alquiléster de los productos corresponde prácticamente a la composición de las mezclas de isómeros de propilheptanol usadas para la esterificación.

Undecanol

10 Los undecanoles usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden ser de cadena lineal o ramificada o pueden estar compuestos de mezclas de undecanoles de cadena lineal y ramificada. Se da preferencia al uso de mezclas de undecanoles ramificados, también conocidos como isoundecanol, como el componente de alcohol.

15 El undecanol de cadena lineal sustancial se puede obtener mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente con cobalto de 1-deceno y la posterior hidrogenación del n-undecanal resultante. La olefina 1-deceno de partida se prepara mediante el procedimiento SHOP mencionado anteriormente en la preparación de 1-octeno.

20 Para la preparación de isoundecanol ramificado, el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP puede someterse a isomerización esquelética, por ejemplo por medio de tamices moleculares zeolíticos ácidos, como se describe en el documento WO 9823566, en el que se forman mezclas de decenas isoméricas cuya hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente catalizada por cobalto y posterior hidrogenación de las mezclas de isoundecanal resultantes conduce al isoundecanol usado para preparar los compuestos de la invención. La hidroformilación de mezclas de 1-deceno o isodeceno por medio de catálisis de rodio o cobalto se puede llevar a cabo como se describió previamente en relación con la síntesis de alcoholes C7 a C10. Lo mismo se aplica a la hidrogenación de mezclas de n-undecanal o isoundecanal a n-undecanol o isoundecanol.

25 Después de la purificación por destilación del efluente de la hidrogenación, los alcoholes alquílicos C7 a C11 o sus mezclas así obtenidos pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Dodecanol

30 El dodecanol de cadena lineal sustancialmente se puede obtener ventajosamente a través del procedimiento Alfol® o Epal®. Estos procedimientos implican la oxidación e hidrólisis de compuestos de trialkilaluminio de cadena lineal que, a partir del trietilaluminio, se acumulan etapa a etapa sobre varias reacciones de etilación usando catalizadores Ziegler-Natta. A partir de las mezclas resultantes de alcoholes alquílicos de cadena sustancialmente lineal de diferente longitud de cadena, se puede obtener el n-dodecanol deseado después de que la fracción de alcohol alquílico C12 se haya eliminado por destilación.

Alternativamente, el n-dodecanol también se puede preparar por hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos naturales, por ejemplo, a partir de aceite de coco.

35 El isododecanol ramificado se puede obtener de forma análoga a los procedimientos descritos previamente para la codimerización y/o oligomerización de olefinas con posterior hidroformilación e hidrogenación de las mezclas de isoundeceno. Después de la purificación del efluente de la hidrogenación por destilación, los isododecanoles así obtenidos o sus mezclas, como se describió anteriormente, pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

40 Los ácidos carboxílicos usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se seleccionan de ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos, ácidos dicarboxílicos heterocíclicos, los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente y sus mezclas.

45 Los ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos y sus anhídridos usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico.

50 Los ácidos mono y dicarboxílicos alifáticos usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, ácidos mono y dicarboxílicos saturados tal como ácido acético, ácido butírico, ácido valérico, ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico, ácidos mono y dicarboxílicos insaturados tal como ácido acrílico, ácido maleico o ácido fumárico así como opcionalmente los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente.

Los ácidos hidroxicarboxílicos usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico así como opcionalmente también sus anhídridos.

Los ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, los derivados hidrogenados en anillo de los ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos mencionados anteriormente, tal como ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexano-tricarboxílico o ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico así como opcionalmente sus anhídridos.

Los ácidos dicarboxílicos heterocíclicos usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico.

En una realización preferente del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el ácido carboxílico se selecciona de ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico. El ácido carboxílico se selecciona preferentemente particularmente de ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico. En particular, el ácido tereftálico se usa como ácido carboxílico en el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Aplicación como plastificantes

En los plásticos en los que las propiedades ópticas están en primer plano, generalmente es deseable que los plastificantes usados para su producción tengan un color intrínseco bajo, es decir, un índice de color bajo.

Los ésteres de ácido carboxílico preparados por el procedimiento de acuerdo con la presente invención se distinguen, en particular, por un bajo índice de color. Por lo tanto, son ventajosamente adecuados para su uso como plastificantes o en plastificantes para polímeros y elastómeros termoplásticos.

Además, debido al uso de ácido metanosulfónico altamente puro (Lutropur® MSA o Lutropur® MSA 100) como catalizador, los ésteres de ácido carboxílico preparados por el procedimiento de acuerdo con la presente invención tienen un bajo contenido de cloro total como también un bajo contenido de sulfato.

Los ésteres de ácido carboxílico preparados por el procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden usarse generalmente en todos los polímeros procesables termoplásticamente para la producción de los cuales se usan plastificantes. Estos polímeros termoplásticos se seleccionan preferentemente de cloruro de polivinilo (PVC), polivinil butiral (PVB), homo copolímeros de acetato de vinilo, homo y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros y sus mezclas.

Los ésteres de ácido carboxílico preparados por el procedimiento de acuerdo con la presente invención también se pueden usar en la producción de elastómeros. Estos son preferentemente caucho natural (NR) o cauchos producidos sintéticamente, tal como, por ejemplo, caucho de poliisopreno (IR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de nitrilo-butadieno (NBR) o caucho de cloropreno (CR).

La presente invención se explicará con más detalle con referencia a los ejemplos que se describen a continuación. Los ejemplos no deben interpretarse como limitantes de la presente invención.

En los siguientes ejemplos o figuras se usan las siguientes abreviaturas:

MSA significa ácido metanosulfónico,
 PTSA significa ácido para-toluenosulfónico,
 Basonics ST 35 significa metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio,
 MSTFA es N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida,
 DOTP significa bis (2-etilhexil) tereftalato (dioctil tereftalato),
 APHA significa Asociación Estadounidense de Salud Pública.

Ejemplos

I) Investigaciones analíticas:

I.a Análisis cromatográfico de gases:

Para los estudios de cromatografía de gases, las muestras se trataron con un exceso de MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida) y se calentaron a 100°C durante 30 minutos para que todos los protones ácidos se convirtieran en los grupos trimetilsililo correspondientes. Después de enfriar, las muestras se diluyeron con N,N-dimetilformamida (DMF).

Detalles del sistema de separación cromatográfica de gases y procedimiento de separación:

Medidor: Serie Agilent 6890
 Inyector: Split/Splitless con Split Liner desactivado por siltec (Restec # 20713-214.5)

Columna: Optima 1 (longitud = 25 m, diámetro interno = 0,25 mm, diámetro externo = 0,40 mm, espesor de película 0,25 mm) de Macherey & Nagel

Detector: FID con 300 ml/min de aire, 30 ml/min de hidrógeno y 30 ml/min de gas de reposición (nitrógeno)

Gas portador: nitrógeno

5 Flujo: 0,7 ml/min a 5,72 Bar (a una temperatura de horno de 80°C)

Partición: 1:36, flujo dividido: 28 ml/min, purgado del septo 2,0 ml/min (a una temperatura de horno de 80°C)

Temperatura del inyector: 340°C

Volumen de inyección: 1 ml

Temperatura del detector: 320°C

10 Programa de temperatura:

Inicio: 120°C

Tiempo de residencia 1: 0 min.

Rampa de temperatura 1: 20°C/min

15 Temperatura final 1: 350°C

Tiempo de residencia 2: 5 min.

Tiempo total de funcionamiento: 16,5 min.

20 Alternativamente, si las muestras contienen altas calderas, el tiempo de permanencia 2 puede establecerse en 30 minutos. El tiempo de ejecución total aumenta a 41,5 minutos.

Evaluación: software Empower-3 por % de área

Tiempo de retención:

25 DOTP (pico 1) 10,456 min (pico principal)

DOTP (pico 2) 10,202 min (isómero del pico 1)

2-etil-1-hexanol MSTFA 2,87 min

Mesilato de 2-etil-1-hexilo 4,44 min

Ácido tereftálico MSTFA 6,39 min

30 Monoéster MSTFA 8,52 min

Etilhexanol-di-éter 4,89 min

I.b Determinación del índice de acidez:

La determinación del índice de acidez, expresado en mg de KOH/g de muestra, se lleva a cabo en propanol mediante valoración potenciométrica con solución estándar de hidróxido de tetrabutilamonio 0,1 mol/L. La determinación se lleva a cabo en instrumentos y electrodos de Metrohm.

I.c Determinación del índice de color Hazen de acuerdo con APHA:

La medición del índice de color Hazen se basa en DIN/EN/ISO 6271-2 (marzo de 2005) en sustancia contra el agua como referencia. Para la medición, se usan cubetas redondas con un diámetro de 11 mm. Como dispositivo de medición puede usarse, por ejemplo, un fotómetro Long LICO 400.

40 II) Ejemplos de preparación:

Ejemplo 1:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador y metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (Basionics ST 35) como codisolvente.

45 En un reactor de tanque agitado de doble camisa de 1,6 L, que puede calentarse mediante un termostato programable y equipado con un agitador de ancla, separador de agua Jennewein, condensador, entrada de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío, se introdujeron ácido tereftálico (249 g, 1,50 mol), 2-etilhexanol (469 g, 3,60 mol) y ácido metanosulfónico (Lutropur MSA, BASF, 6,13 g de una solución acuosa de aproximadamente 70 % en peso, 0,045 mol) y metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (Basionics ST 35, 55 g) y el reactor se inertizó con nitrógeno. El flujo de nitrógeno a través del aparato se ajustó a 2-4 L h⁻¹ y la mezcla de reacción se calentó a 50 180°C, formando una mezcla azeotrópica de agua y 2-etilhexanol, que se licuó en el condensador y se transfirió al agua. Tras la separación de fases, la fase orgánica se devolvió al reactor mientras que la fase acuosa se descartó. La cantidad precipitada de agua se pesó y se usó para controlar la reacción. Con el fin de garantizar un flujo constante de destilado, la temperatura se incrementó gradualmente a 200°C en 3 h y finalmente a 224°C en 1,5 h. Posteriormente, ambas fases de la mezcla de reacción estaban presentes como soluciones transparentes. Después 55 de un tiempo de reacción de 4,5 h, la conversión fue del 90 % en función de la cantidad de agua eliminada. Además, la mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Sorprendentemente se encontró que <1 % de la cantidad de 2-etilhexanol se perdió por reacciones secundarias. Después de enfriar a 80 °C, las fases se separaron y la fracción iónica (63 g), que además del líquido iónico también el catalizador y el ácido tereftálico sin reaccionar,

se separaron y almacenaron para reciclar. La fase que contenía DOTP y 2-etilhexanol se lavó con NaOH al 1,8 % (25 g) y agua (200 ml) y luego el exceso de 2-etilhexanol y todos los demás compuestos con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición de DOTP al vacío (220°C, 5 mbar). El producto así obtenido se filtró a través de un filtro de succión a presión. Tiempo de reacción: 4,5 h. Rendimiento: 85 %. Contenido de GC: 98,77 % DOTP (% de área). Índice de color (APAH, Hazen): 30.

Ejemplo 2

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador y la fase iónica del Ejemplo 1.

En un reactor de tanque agitado de doble camisa de 1,6 L, que puede calentarse mediante un termostato programable y equipado con un agitador de ancla, separador de agua Jennewein, condensador, entrada de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío, se introdujeron ácido tereftálico (249 g, 1,50 mol), 2-etilhexanol (469 g, 3,60 mol) y la fracción iónica del Ejemplo 1 (55 g) y el reactor se inertizó con nitrógeno. El flujo de nitrógeno a través del aparato se ajustó a 2-4 L h⁻¹ y la mezcla de reacción se calentó a 180°C, formando una mezcla azeotrópica de agua y 2-etilhexanol, que se licuó en el condensador y se transfirió al agua. Tras la separación de fases, la fase orgánica se devolvió al reactor mientras que la fase acuosa se descartó. La cantidad precipitada de agua se pesó y se usó para controlar el progreso de la reacción. Para asegurar un flujo constante de destilado, la temperatura se incrementó gradualmente dentro de 2 h a 200°C y finalmente dentro de 6 h a 217°C. Posteriormente, ambas fases de la mezcla de reacción estaban presentes como soluciones transparentes. Después de un tiempo de reacción de 8 h, la conversión fue del 90 % en función de la cantidad de agua recirculada. Además, la mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Sorprendentemente, se descubrió que solo el 0,56 % de la cantidad usada originalmente de 2-etilhexanol se descompuso en las olefinas correspondientes. Las pérdidas por formación de subproductos adicionales (mesilato, éter) ascendieron a <0,5 % de la cantidad de 2-etilhexanol usada. Después de enfriar a 80 °C, las fases se separaron y la fracción iónica, que además del líquido iónico también contenía el catalizador y el ácido tereftálico sin reaccionar, se separó y almacenó para reciclar. La fase que contenía DOTP y 2-etilhexanol se lavó con NaOH al 1,8 % (35 g) y agua (300 ml) y luego se destiló el exceso de alcohol (220°C, 8 mbar). El producto así obtenido se filtró a través de un filtro de succión a presión. Tiempo de reacción: 8 h. Rendimiento: 90 %. Contenido de HPLC: 99,64 % DOTP (% de área). Índice de color (APAH, Hazen): 85, Índice de ácido: 0,4 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo V3:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador sin líquido iónico.

En un reactor de tanque agitado de doble camisa de 1,6 L, que puede calentarse mediante un termostato programable y equipado con un agitador de ancla, separador de agua Jennewein, condensador, entrada de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío, se introdujeron ácido tereftálico (249 g, 1,50 mol), 2-etilhexanol (469 g, 3,60 mol) y ácido metanosulfónico (Lutropur MSA, BASF, 6,13 g de una solución acuosa de aproximadamente 70 % en peso, 0,045 mol) y el reactor se inertizó con nitrógeno. El flujo de nitrógeno a través del aparato se ajustó a 2-4 L h⁻¹ y la mezcla de reacción se calentó a 180°C, formando una mezcla azeotrópica de agua y 2-etilhexanol, que se licuó en el condensador y se transfirió al agua. Tras la separación de fases, la fase orgánica se devolvió al reactor mientras que la fase acuosa se descartó. La cantidad precipitada de agua se pesó y se usó para controlar la reacción. Para asegurar un flujo constante de destilado y llevar la reacción a la conversión completa, la temperatura se incrementó gradualmente dentro de 4 h a 200°C y finalmente dentro de 2 h a 215°C. Allí, la temperatura se mantuvo hasta la mezcla de reacción como una solución transparente y se recogió la cantidad calculada de agua de la reacción y el ácido metanosulfónico usado (56 g). El tiempo de reacción fue de 7,5 h. La mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Las pérdidas por formación de subproductos ascendieron a aproximadamente el 5 % de la cantidad de 2-etilhexanol usado.

Ejemplo comparativo V4:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con titanato de tetraisopropilo como catalizador y metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (Basionics ST 35) como codisolvente.

En un reactor de tanque agitado de doble camisa de 1,6 L, que puede calentarse mediante un termostato programable y equipado con un agitador de ancla, separador de agua Jennewein, condensador, entrada de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío, se introdujeron ácido tereftálico (249 g, 1,50 mol), 2-etilhexanol (469 g, 3,60 mol), titanato de tetraisopropilo (3,22 mmol) y metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (Basionics ST 35, 36 g) y se inertizó el reactor con nitrógeno. El flujo de nitrógeno a través del aparato se ajustó a 2-4 l h⁻¹ y la mezcla de reacción se calentó a 180°C, formando una mezcla azeotrópica de agua y 2-etilhexanol, que se licuó en el condensador y se transfirió al agua. Tras la separación de fases, la fase orgánica se devolvió al reactor mientras que la fase acuosa se descartó. La cantidad precipitada de agua se pesó y se usó para controlar el progreso de la reacción. Para asegurar un flujo constante de destilado, la temperatura se incrementó gradualmente dentro de 2 h a 200°C y finalmente dentro de 6 h a 219°C. La reacción no mostró conversión completa después de 13 h. Las dos fases no pudieron separarse limpiamente y el catalizador no se pudo volver a usar. El sedimento fue descartado.

Ejemplo comparativo V5:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador y cloruro de butilpiridinio como líquido iónico.

- 5 En un reactor de tanque agitado de doble camisa de 1,6 L, que puede calentarse mediante un termostato programable y equipado con un agitador de ancla, separador de agua Jennewein, condensador, entrada de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío, se introdujeron ácido tereftálico (249 g, 1,50 mol), 2-etilhexanol (469 g, 3,60 mol), ácido metanosulfónico (Lutropur MSA, BASF, 6.13 g de una solución acuosa al 70 % en peso, 0,045 mol) y cloruro de butilpiridinio (36 g, 0,21 mol) y el reactor se inertizó con nitrógeno. El flujo de nitrógeno a través del aparato se ajustó a 2-4 L h⁻¹ y la mezcla de reacción se calentó a 180 °C. Después de que dentro de las 5 h no se separara más agua, además del agua contenida en la solución de ácido metanosulfónico, se descartó el sedimento.
- 10

Ejemplo comparativo V6:

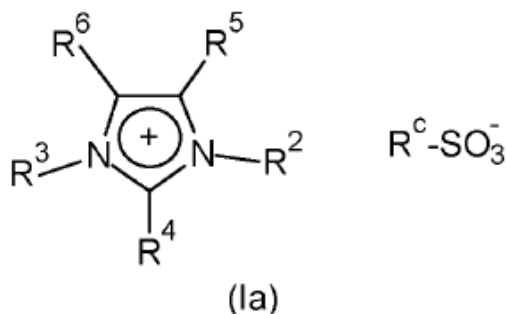
Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con dicloruro de dietilestaño como catalizador y cloruro de butilpiridinio como líquido iónico.

- 15 El experimento se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo comparativo 5, pero en lugar de ácido metanosulfónico se usó dicloruro de dimetilestaño (0,57 g, 2,57 mmol) como catalizador. Después de que dentro de las 4 h no se separara más agua, se descartó el sedimento.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido carboxílico por medio de la reacción de al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido de ácido carboxílico seleccionados de ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos, ácidos dicarboxílicos heterocíclicos, los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente y sus mezclas, y al menos un alcohol R¹-OH, en el que R¹ se selecciona entre restos de alquilo C₅-C₁₃ saturados no ramificados y ramificados, a condición de que la reacción se lleve a cabo

- en presencia de al menos un líquido iónico que se selecciona de sales de la fórmula general (Ia)



en la que

los radicales R² y R³ independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido, alqueno C₂-C₆ no sustituido, cicloalquilo C₅-C₆ no sustituido, arilo C₆-C₁₀ o heteroarilo que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo, en la que los últimos dos radicales mencionados también pueden tener 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados de alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o halógeno

los radicales R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido, cicloalquilo C₅-C₆ no sustituido o bencilo, en donde el bencilo también puede tener 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados de alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o halógeno,

y

R^c es alquilo C₁-C₆ no sustituido, cicloalquilo C₅-C₆ no sustituido o arilo, en donde arilo puede estar sustituido con 1, 2 o 3 radicales alquilo C₁-C₆,

- en presencia de al menos un catalizador que se selecciona de ácidos sulfónicos orgánicos, y

- con la eliminación por destilación, en forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol R¹-OH usado, de al menos una porción del agua formada durante la reacción,

en donde al menos en cierta medida el alcohol eliminado por destilación R¹-OH se devuelve al sistema de reacción.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo mediante el suministro al sistema de reacción de un gas inerte en las condiciones de reacción.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anión del al menos un líquido iónico corresponde a la forma desprotonada del ácido sulfónico orgánico usado como catalizador.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, en el que la reacción de al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido carboxílico y al menos un alcohol R¹-OH se lleva a cabo en al menos un reactor, en el que el gas inerte pasa hacia el al menos un reactor debajo de la superficie líquida y el gas inerte se hace burbujear a través la mezcla de reacción.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo en una cascada formada por al menos dos reactores.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el gas inerte se introduce al menos en el primer reactor de la cascada.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo de manera continua.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el radical R¹ se selecciona de n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo.
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido carboxílico se selecciona de ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de tereftalato de bis(2-etilhexilo) por medio de la reacción de ácido tereftálico con 2-etilhexanol.
- 10 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un alcohol R¹-OH está presente en un exceso molar de 1,01-2,0 veces, con respecto a los equivalentes de ácido carboxílico del material de ácido carboxílico usado.
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador comprende al menos un ácido alquilsulfónico o consiste en al menos un ácido alquilsulfónico.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa ácido metanosulfónico como catalizador.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se usa en una cantidad, con respecto al número de grupos de ácido carboxílico a reaccionar, del 0,5 al 5 % en moles.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que tras completarse la reacción, una fracción iónica que comprende el líquido iónico, el al menos un catalizador y dado el caso cualquier ácido carboxílico sin reaccionar y/o anhídrido carboxílico sin reaccionar, se retira de la mezcla de reacción y se vuelve a usar para otras reacciones de esterificación.