

16 ABR. 1963

P.- 24.324

P 2202 Sp



287043

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.  
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,  
La Haya, Holanda, por:

• UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CETO-ETERES •

---

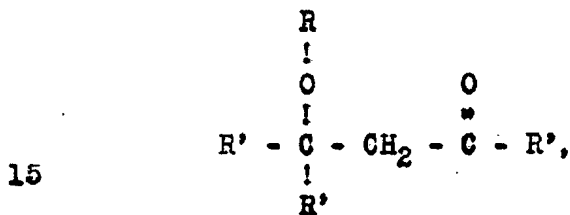
La invención se refiere a un procedimiento para la  
preparación de ceto-éteres, especialmente, éteres alcohólicos  
de diacetona alcohol.

La preparación de ceto-éteres por condensación de alco-  
holes, tales como metanol y etanol, con cetonas alfa, beta-no  
5 saturadas, tales como óxido de mesitilo, es muy conocida en  
la técnica. La condensación ha sido realizada en presencia  
de catalizadores ácidos, tales como ácido sulfúrico o clorhí-  
drico, o de catalizadores alcalinos, tales como hidróxidos  
10 de metales alcalinos y alcalino-terreos. Sin embargo, con

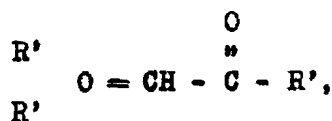


ambos tipos de catalizadores ácidos y alcalinos, el rendimiento en ceto-éter es comparativamente bajo y es necesaria la neutralización y lavado cuidadosos de la mezcla de reacción, para evitar la contaminación del producto con el catalizador o sus sales. Una razón de los bajos rendimientos de ceto-éteres obtenidos, es la probable reversión del éter al alcohol y a la cetona no saturada, durante la elaboración, provocada por la inclusión en el producto de trazas de los catalizadores.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, se obtienen ceto-éteres que tienen la fórmula general



en la cual R y R' tienen el significado expuesto a continuación, haciendo reaccionar en fase líquida, a una temperatura entre 0 y 100° C, un alcohol primario ROH, donde R es un grupo hidrocarburo primario que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y cuyo grupo hidrocarburo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes que no son reactivos en las condiciones de reacción del procedimiento, con una alquenona alfa, beta-insaturada que contiene hasta 10 átomos de carbono y que tiene la fórmula



donde cada grupo R' es un átomo de hidrogeno o un grupo alcohol, en presencia de una resina intercambiadora de anión



fuertemente básica, como catalizador.

Como las alquienonas alfa, beta-insaturadas se sabe que experimentan autocondensación en presencia de una base fuerte, es muy sorprendente que se obtengan altos rendimientos del ceto-éter con el procedimiento arriba indicado. El procedimiento de la invención tiene la ventaja sobre los procedimientos conocidos, de que el catalizador puede ser fácil y cuantitativamente separado de la mezcla de reacción, de manera que la mezcla de reacción puede ser elaborada sin riesgo de reversión del ceto-éter debido al catalizador arrastrado. Además, el procedimiento tiene la ventaja de que no hay necesidad de neutralizar la mezcla de reacción, como es preciso hacer cuando se emplean catalizadores miscibles con la mezcla de reacción, y, por consiguiente, no se producen contaminantes salinos. Además se ha encontrado sorprendentemente que en contraste con los procedimientos conocidos que se realizan usualmente a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, en el procedimiento de la invención se obtienen rendimientos esencialmente cuantitativos a temperaturas relativamente bajas, en tiempos de reacción comparativamente cortos. Se obtienen resultados excelentes a temperaturas entre 15 y 35°C; En contraste, las velocidades de reacción de los procesos conocidos son materialmente inferiores a estas bajas temperaturas, proporcionando conversiones sustancialmente bajas en tiempos de reacción comparables.

Ejemplos de alcoholes alifáticos primarios adecuados que pueden ser utilizados en el procedimiento de la invención, son metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, pentanol, alcohol alílico, alcohol metálico, alcohol crotilico, alcohol isocrotilico y alcohol propargílico; prefi-

287043



riendose el metanol.

El alcohol puede contener uno o más sustituyentes que son inertes y no reactivos en la condiciones de reacción del procedimiento, por ejemplo grupos eter, fenilo e hidroxilo. Ejemplos de alcoholes sustituidos adecuados, son alcohol bencilico, metil Cellosolve (éter monometilico de etilén-glicol), étil Cellosolve (éter monoetilico de etilén-glicol), etilén-glicol, dietilén-glicol y tristilén-glicol.

Ejemplos de alquenonas alfa, beta-insaturadas adecuadas son lametil vinil cetona, 3-penten-2-ona, óxido de mesitilo, óxido de homomesitilo, 3-hexen-2-ona y 2-metil-3-hepten-5-ona; prefiriendose el óxido de mesitilo.

En el procedimiento de la invención pueden utilizarse cantidades equimolares de alcohol y alquenona. Sin embargo en la práctica se consiguen frecuentemente conversiones algo mejores, cuando uno de los reaccionantes está presente en un exceso molar; este reaccionante puede servir, también, como disolvente para la reacción; Como los alcoholes primarios son relativamente baratos y se separan facilmente de la mezcla de reacción, se prefiere emplear el alcohol reaccionante en exceso, aunque puede emplearse alternativamente la cetona.

Convenientemente, se emplean relaciones molares de 2 a 4 moles de alcohol (alquenona) por mol de la alquenona (alcohol), aunque, si se desea, se pueden utilizar hasta 10 moles de alcohol (alquenona), por mol de alquenona (alcohol).

Se entiende por resinas intercambiadoras de aniones fuertemente básicas, aquellos materiales poliméricos resinosos sintéticos que tienen grupos funcionales fuertemente básicos incorporados en su estructura. Por resina intercambiadora de

227003



16 A

aniones fuertemente básica, se entiende la resina intercambia-  
 15 dora de aniones que está completamente disociada en solu-  
 ción acuosa. Tales resinas tienen un  $pK_b^{10}$  de más de 1. Ejem-  
 plos de tales materiales con las resinas intercambiadoras de  
 5 iones resinosas sintéticas, que tienen funciones fosfonio o  
 sulfonio. Las resinas intercambiadoras de aniones de función  
 sulfonio fuertemente básicas comerciales adecuadas, son las  
 que se venden como Duolite ES 101 y Duolite ES 102. Las re-  
 sinas preferidas son las resinas intercambiadoras de aniones  
 10 a base de amonio cuaternario. Ejemplos de tales resinas dis-  
 ponibles a escala comercial, son

- |                   |              |              |
|-------------------|--------------|--------------|
| Amberlite IRA-400 | Dowex 1      | Duolite A-42 |
| Dowex 2           | Duolite A-40 | Nalcite SAR  |

Las resinas intercambiadoras de aniones de emplean en su forma  
 15 ma de hidróxido.

Las resinas intercambiadoras de iones se suministran  
 en forma de gránulos, glóbulos o polvo fino. Se pueden emplear  
 en el procedimiento, como sólidos dispersados mantenidos en  
 suspensión mediante remoción o agitación similar, o bien pue-  
 20 den ser utilizados como lechos compactados sobre los cuales,  
 o a través de los cuales, se hace pasar la corriente de sus-  
 tancias reaccionantes. La cantidad de catalizador necesaria  
 dependerá, como es natural, de la naturaleza de las sustan-  
 cias reaccionantes y de su concentración relativa y de la  
 25 temperatura a la cual se conduce la reacción. En general,  
 sin embargo, será suficiente de 0,1 a 20% en peso basado en  
 la alquenona, aunque se pueden emplear, si se desea, cantida-  
 des mayores o menores.

La reacción puede ser conducida como un proceso dis-  
 30 continuo, semicontinuo o continuo. La manera preferida de con-

287013



ducir la reacción es el proceso continuo, en el cual, por ejemplo, se hace pasar continuamente una mezcla del alcohol y la alquenona a través de un lecho de la resina intercambiadora de iones fuertemente básica y sólida, siendo entonces separado el ceto-éter de la mezcla que sale del lecho. Aunque el proceso puede ser conducido a presión subatmosférica o superatmosférica, lo más conveniente es conducirlo a la presión atmosférica.

También se ha observado que, aunque puede ser tolerada el agua en el sistema de reacción, el proceso de la invención transcurre mejor en condiciones anhidras o sustancialmente anhidras.

Los ceto-éteres obtenidos en el proceso de la invención son disolventes excelentes, especialmente para lacas, encontrando así amplia aplicación en la industria de los recubrimientos. Por ejemplo, los siguientes éteres de diacetona alcohol pueden ser obtenidos a partir de óxido de mesitilo y un alcohol.

	Eter	Peso específico 25/25°C	Punto de ebullición °C/760 mm.	Poder disolvente	
				Nitrocelulosa <sup>1</sup>	Resina vinílica <sup>2</sup>
20	Metílico	0.904	159	67	310
	Etílico	0.883	168	74	468
	n-propílico	0.876	174	106	541
	n-butílico	0.874	189	146	954
25	Amílico	0.874	210	192	gel
	Alílico	0.903	180	115	1285

<sup>1</sup> Viscosidad en centipoises de 8 g R.S.

1/2-segundo nitrocelulosa por 100 ml de disolvente.

287043



2 Viscosidad en centipoises de resina vinilite  
VYNH (poli(oloruro de vinilo) de Bakelite)  
en 50% del disolvente indicado y 50% de tolueno.

5- EJEMPLO

Una muestra comercial de sal cuaternaria Amberlite  
IRA 400 fuertemente básica de Rohm y Haas, fue convertida  
a la forma de hidróxido, remojandola durante la noche en  
NaOH al 10%. Seguidamente, se filtro y se lavó con agua  
10 hasta neutralidad de las aguas de lavado. El catalizador  
húmedo se trasladó a una columna de vidrio de 3,5 cm de diámetro  
con un disco fritado de particula gruesa. El volumen  
ocupado fue de 550 ml. equivalente a 330 g de resina, basados  
en el peso en seco; el volumen libre de la columna compactada  
15 fue de 170 ml. La columna compactada se lavó después  
con agua, se liberó de agua por lavado con metanol y, seguidamente,  
se hizo pasar a través de la columna una mezcla de metanol y óxido de mesitilo. (MO).

Después de diversos tiempos de contacto, se retiraron  
20 170 ml de efluentes, y se midio la conversión, determinando  
el índice de bromo del efluente. La Tabla I ilustra el efecto  
del tiempo de contacto sobre la conversión.

287043



Tabla I - Efecto del tiempo de contacto sobre la conversión

<u>Relación molar</u> <u>MeOH-MO</u>	<u>Tiempo de contacto</u> <u>horas</u>	<u>Conversión de OM</u> <u>%</u>
1:1	1,5	35
1:1	3	41
1:1	4	42
1:1	17	45
2:1	20	54

10 El material tratado al cabo de 17 horas (145 g) fué destilado a la presión atmosférica a través de una columna rellena de hélices de 60cm. Se tomaron las siguientes fracciones:

<u>Fracción</u>	<u>P.E. °C</u>	<u>Volumen, ml</u>	<u>Peso g</u>	<u>Observaciones</u>
15 1	64-65	29	22	Metanol
2	110-157	71	59,5	Oxido de mesitilo
3	157-159	70	62	4-metoxi-4-metilpentanona-2
Residuo			1	Principalmente extracciones de la columna

20 La fracción 3 representa una conversión de un 43% en 4-metoxi-4-metilpentanona-2.  
Las fracciones 1 y 2 representan una recuperación de un 56% de metanol y óxido de mesitilo.

25 La destilación de otras seis tandas combinadas de material tratado proporciono un balance de material similar. Ni la Amberlite IRA 410 (una resina moderadamente básica) ni la Amberlite IR4B (débilmente básica), proporcionaron cantidades detectables del éter deseado.

30 Una mezcla equimolar de óxido de mesitilo y alcohol



fué puesta en contacto con una resina intercambiadora de iones fuertemente básica Dowex 1-X-8 por circulación por gravedad por un lecho relleno, o por turbulencia en un reactor.

Los resultados de varios experimentos que emplean este método, se exponen en la Tablas II y III a continuación. En la Tabla II el alcohol empleado fue metanol; en la Tabla III el alcohol fue etanol.

TABLA II

Forma de resina	Temperatura de alimentación, °C	Velocidad, volumen del lecho por hora	Alimentación volúmenes lecho	Conversión en éter metílico de diacetona alcohol %
OH-	24	1.0	11	26.5
OH-	25	2.5	16	25.3
Metóxido <sup>z</sup>	25	0.8	6	40.7
15 *	29	1.7	10	32.2
*	30	3.3	12	26.8

<sup>z</sup> Formado empapando la forma de cloruro de la resina durante la noche, en solución al 10% en metanol de metóxido sódico.

TABLA III

Forma de resina	Temperatura de la alimentación °C	Velocidad Vol. lecho/hora	Nº vol. lecho alimentación	Comersión en éter etílico de diacetona alcohol %
OH -	25	(1)	5	12.4
25 OH-	25	(2)	5	19.2
OH-	34-10°C <sup>3</sup> )	0.3	10	19.2
OH-	34-10°C <sup>3</sup> )	0.5	12	17.6

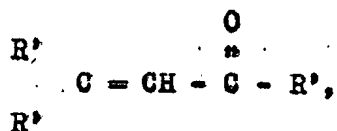
1) Reacción 2,5 horas a 25°C por turbulencia discontinua

2) Reacción 6 horas a 25°C por turbulencia disconti-





de carbono y que tiene la fórmula



5 en la que cada grupo R' es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholilo, en presencia de una resina intercambiadora de aniones fuertemente básica como catalizador.

10 2º.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual la reacción se realiza a una temperatura entre 15 y 35°C.

3º.- Un procedimiento como se reivindica en los puntos 1 ó 2, en el cual el alcohol alifático primario es metanol.

15 4º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual la alquenona alfa, beta-insaturada es óxido de mesitilo.

5º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual se utilizan de 2 a 4 moles de alcohol por mol de alquenona.

20 6º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual se utilizan de 2 a 4 moles de alquenona por mol de alcohol.

25 7º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual la resina intercambiadora de aniones fuertemente básica es una resina intercambiadora de aniones a base de amonio cuaternario.

8º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 7, en el cual la cantidad de resina intercambiadora de aniones fuertemente básica está entre 0,1 y 20% en peso, basado en la alquenona.

30 9º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera

287043



de los puntos 1 a 8, en el cual se hace pasar continuamente una mezcla del alcohol y la alquenona a través de un lecho de la resina intercambiadora de iones fuertemente básica, separandose el ceto'eter de la mezcla que sale del lecho.

5 10º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 9, en el cual la reacción se realiza en condiciones anhidras o sustancialmente anhidras.

11º.- Un procedimiento para la preparación de ceto-eteres.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 ABR. 1963

P.A.

Alberto de Eizaburu  
P. A.

287043