

305951



196902

PATENTE DE INVENCION

=====

YOUR CASE No. 758-SPAIN.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES  
CARBOXILICOS".

*Solicitante:*

-----

HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,  
residente en: 2 Park Avenue, New York 16, NEW YORK,  
EE. UU. de A.

-----

Este invento se refiere a procedimientos  
para la obtención de esteres carboxílicos partiendo  
de aldehidos y alcoholes correspondientes, y más es-  
pecialmente a la producción de un ester insaturado  
5. partiendo de un aldehido insaturado correspondiente,

305951

- 2 -



- por reacción de éste con un hidroperóxido orgánico, en presencia de un material redox, dispersado en alcohol. Se relaciona especialmente con la preparación de metacrilato de metilo, partiendo de metacroleína, metanol, hidroperóxido de t-butilo y cloruro ferroso y/o cloruro férrico.
- 5.

- La industria comprende la conveniencia de poder obtener esteres acrílicos partiendo de las acroleinas y alcoholes correspondientes. Sin embargo, a causa de las indeseables reacciones secundarias, ha sido necesario, en general, acudir a métodos indirectos y costosos para preparar dichos esteres. Un problema importante es la tendencia de la acroleína primitiva así como del ester acrílico producto, a experimentar la polimerización al estado de productos polímeros o copolímeros en un ambiente oxidante que hace el aislamiento de los esteres monómeros prácticamente imposible. Otro problema es la tendencia de los sistemas corrientes de oxidación a atacar puntos de insaturación, en lugar o además del grupo aldehído. Se han realizado intentos para evitar estos inconvenientes, utilizando un sistema muy diluído, o empleando procedimientos complicados y/o usando costosos sistemas de reacción, todos los cuales dejan mucho que desear. Consiguientemente, la industria se enfrenta con el problema de proporcionar procedimientos para obtener esteres vinílicos, partiendo de aldehidos insaturados correspondientes, de un modo más conveniente y/o económico y, especialmente los esteres acrílicos y substituídos, partiendo de las
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

305951

- 3 -



acroleinas correspondientes.

Los descubrimientos asociados con este invento y relacionados con la solución de los problemas anteriores, así como los objetos conseguidos de acuerdo con este invento, como se indica a continuación in

5. cluyen el suministro de: un procedimiento para preparar un ester partiendo de un aldehído, que comprende el hacer reaccionar un hidroperóxido orgánico con un aldehído en presencia de un alcohol no-terciario y un
10. material redox de un elemento del grupo de los que tienen un número atómico de 22 a 28, 50, 58 y 82 inclusive para formar el ester de alcohol del ácido correspondiente al aldehído, extrayendo el ester como producto; en el que el material redox contiene hierro
15. en solución; en el que el aldehído es un aldehído alfa, beta-etilénico y el alcohol es primario y contiene de 1 a 12 átomos de carbono; en el que la metacroleína y el hidroperóxido de t-butilo se hacen reaccionar en presencia de metanol, y el producto es metacrilato de metilo; que se aplique en presencia de cloruro
20. ferroso; que se aplique en presencia de cloruro férrico; que se aplique en presencia de cloruro ferroso y férrico; que se aplique en presencia de bromuro ferroso; que se aplique en presencia de bromuro férrico;
25. que se aplique en presencia de bromuro férrico y ferroso; en que la mezcla de reacción contenga cantidades prácticamente estequiométricas del hidroperóxido y del aldehído, y un exceso del alcohol; que se emplee un hidroperóxido no-primario (o sea, secundario o terciario) con metacroleína y metanol, y un material
- 30.

100-357



- redox de hierro en solución en la mezcla de reacción, por cuyo medio se produce el ester metacrilato de metilo; en el que se utilice hidropéroxido de butilo terciario, a una temperatura del orden de  $-50^{\circ}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ . aproximadamente; en el que se use una sal de hierro en una proporción del orden de 0,05 a 2 equivalentes, por equivalente de hidropéroxido; en el que la sal de hierro se use en una proporción del orden de 0,1 a 0,5 equivalente por equivalente de hidropéroxido; en el que el alcohol es metanol y se usa un material redox de cobalto y se obtiene como producto metacrilato de metilo; en el que se use un material de manganeso con metacroleina y metanol; en el que se use un material redox de cromo, con metacroleina y metanol; en el que se utilice un material redox de estaño, con metacroleina y metanol, y otros objetos que resultarán evidentes en el curso de la descripción de este invento, realizada a continuación.

- Para indicar más detalladamente aún la naturaleza de este invento, se hacen figurar los ejemplos siguientes de procedimientos típicos, en los que las partes y porcentajes son ponderales, salvo indicación en contra, debiendo tenerse presente que estos Ejemplos se ofrecen como aclaratorios solamente y de ningún modo tratan de limitar el alcance de este invento.

EJEMPLO 1.

- Se disuelven 7,5 g. (0,107 mol.) de metacroleina en una mezcla que contiene 10 g. de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,05 mol) y 50 cc. de metanol. La mezcla se

305351

- 5 -



5. agita y la temperatura se gradúa a 5°C. Se añaden lentamente a continuación 12,5 g. (0,1 mol) de hidropéroxido de t-butilo, elevándose la temperatura a 15°C. Luego se deja que la temperatura de la mezcla de reacción ascienda y permanezca a la temperatura ambiente (25°C.) durante los 30 minutos inmediatos. La mezcla resultante se analiza (por cromatografía de gases); la conversión de la metacroleína es del 60% y la selectividad para el metacrilato de metilo, 63 mol %.
- 10.

Puede utilizarse cualquier método de análisis conveniente.

15. El ester se recupera por destilación fraccionada y se purifica de modo conocido. El azeotropo ester-metanol se obtiene y luego se separa del mismo el ester, por ejemplo por extracción y/o destilación.

#### EJEMPLO 2.

20. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se emplean 8,1 g. (0,05 mol) de  $\text{FeCl}_3$  en lugar del cloruro ferroso, la conversión de la metacroleína es del 75% y la selectividad para el metacrilato de metilo es de 42 mol %. El bromuro proporciona resultados análogos.

25. EJEMPLO 3.

30. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se emplean 7,9 g. (0,4 mol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 9,7 g. (0,6 mol) de  $\text{FeCl}_3$  en lugar de 10 g. de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , la conversión de metacroleína es de 53% y la selectividad para el metacrilato de metilo



os de 77 mol %.

5. Siguiendo el procedimiento anterior, pero utilizando cualquiera de los agentes redox  $PbCl_2$ ,  $CeCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $TiCl_3$ ,  $CrBr_3$ , o acetato de vanadio, se obtiene el mismo ester.

10. En este invento, se emplean hidroperóxidos orgánicos como agentes de oxidación. El hidroperóxido de t-butilo proporciona resultados especialmente elevados. En general son deseables los hidroperóxidos secundarios o terciarios. Los hidroperóxidos aclaratorios pueden representarse corrientemente por la fórmula  $ROOH$  en la que R es un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalqueno, aralquilo, hidroxialquilo, hidroxicicloalquilo, hidroxiaralquilo, y similares que tengan alrededor de 2 a 20 átomos de carbono. Los hidroperóxidos orgánicos específicos son hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de 1-hidroxio-ciclohexilo, hidroperóxido de ciclohex-2-enilo y similares. Pueden usarse mezclas de los mismos.

15. El procedimiento de este invento, resulta especialmente adecuado para hacer reaccionar aldehidos insaturados para producir los esteres monómeros correspondientes, especialmente aldehidos y esteres, tales como esteres acrílicos y esteres acrílicos alfa-substituidos que posean una elevada tendencia a experimentar la polimerización. Pueden usarse aldehidos que contengan hasta 20 o más átomos de carbono en la molécula. El procedimiento puede aplicarse a compuestos tales que tengan la insaturación en cual-

20.

25.

30.

30595 1 1  
- 7 -



- quiere punto de la molécula, pero son especialmente importantes los aldehidos alfa, beta-etilénicos. Los aldehidos pueden estar substituidos por grupos hidroxí, éter, ácido carboxílico, ester de ácido carboxílico, keto, nitro y similares, o átomos halógenos.
- 5.

- La reacción se lleva a cabo añadiendo un hidroperóxido orgánico o una mezcla de estos hidroperóxidos y un agente redox a una solución de un aldehido, tal como un aldehido alfa, beta-etilénico en el alcohol reactivo primario o secundario adecuado, por ejemplo, metanol, etanol u otro alcohol no-terciario que tenga alrededor de 12 átomos de carbono en la molécula. El ión ferroso o férrico es un agente redox preferido, y puede introducirse añadiendo cloruro ferroso o férrico u otra sal o sales solubles de hierro, a la mezcla de reacción; los cloruros y bromuros son las sales preferidas. Otros agentes redox conocidos, que pueden utilizarse en lugar de los iones ferroso o férrico, o junto con ellos, en el nuevo procedimiento, incluyen los iones cobaltoso, manganeso, estannoso, cerioso, níqueloso, plumboso, titanoso, cromoso, vanadoso, y similares, en solución, o mezclas de los mismos; estos metales tienen números atómicos 22 a 28, 50, 58 y 82.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El agente redox o mezclas de los mismos, puede emplearse en cantidades estequiométricas con respecto al hidroperóxido o en exceso en relación con el mismo, por ejemplo, hasta alrededor del doble de la cantidad. Sin embargo, pueden aplicarse y generalmente son preferibles proporciones inferiores a
- 30.

305351



la estequiométrica. En general, se utiliza, como mínimo, 0,05 equivalente de agente o agentes redox, por equivalente de hidroperóxido; una proporción conveniente es de 0,1 a 0,5 equivalente de agente, por equivalente de hidroperóxido.

5. Los agentes redox pueden emplearse en cualquiera de sus estados de valencia. Por ejemplo, se obtienen resultados igualmente buenos con el cloruro ferroso y con el cloruro férrico. A menudo es conveniente un ambiente ácido, y se consigue añadiendo una pequeña cantidad de ácido sulfúrico o clorhídrico, concentrado, a la mezcla de reacción. Puede emplearse un par redox, por ejemplo, ferroso-férrico o colbatoso-cobáltico, y similar, o un par mezclado, tal como cobaltoso-férrico, manganeso-estannico y análogo.

10. Aunque los cloruros y bromuros son los preferidos, pueden emplearse compuestos que contengan otros aniones al aplicar este invento para obtener los esterres.

15. La concentración del aldehído o la acroleína en la mezcla de reacción, puede ser del orden de 1 a 50% en peso, con preferencia del orden de 10 a 20%. La temperatura de reacción puede ser de  $-50^{\circ}\text{C}$ . a  $+150^{\circ}\text{C}$ , convenientemente de  $0^{\circ}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ ., y preferentemente análoga a la temperatura ambiente o algo inferior a ella y hasta alrededor de  $60^{\circ}\text{C}$ . La presión puede ser la atmosférica, superior o inferior, y el período de reacción puede ser del orden de 10 minutos a 6 horas y, convenientemente de 0,5 a 3 horas. Para

305051

- 9 -



muchos casos, es adecuado un tiempo de reacción de 1 hora.

5. La relación del hidroperóxido es del orden de 0,1 a 2 moles por mol de acroleína, con preferencia de 0,5 a 1.

10. El procedimiento puede aplicarse a masas, o de modo intermitente o continuo. En cuanto al último, la reacción puede realizarse en una zona de reacción prolongada, tal como un tubo o una torre, o varios reactores conectados en serie, y el hidroperóxido puede introducirse en puntos separados a lo largo del trayecto de circulación de la solución o mezcla.

15. De acuerdo con la descripción anterior, los peritos en la materia, comprenderán la posibilidad de introducir variaciones y modificaciones en el procedimiento de este invento, y debe tenerse en cuenta que se trata de que todas ellas queden comprendidas excepto en el caso de ser ajenas al alcance de las reivindicaciones adjuntas.

20. - N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 12 de Noviembre de 1963, bajo el número 323.099, acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,

30.



siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ESTERES CARBOXÍLICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de esteres carboxílicos, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar un hidroperóxido orgánico con un aldehído en presencia de un alkanol no-terciario y un material redox de un elemento del grupo de elementos que tienen un número atómico de 22 a 28, 50, 52 y 32 inclusive, para formar el ester del alkanol, del ácido correspondiente al aldehído; el ester se separa como producto.

10.

15.

2.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1.<sup>a</sup>, caracterizado porque el material redox contiene hierro en solución.

20.

3.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 2.<sup>a</sup>, caracterizado porque el aldehído es un aldehído alfa, beta etilénico y el alkanol es primario y contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

25.

4.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 3.<sup>a</sup>, caracterizado porque se hacen reaccionar metacroleína e hidroperóxido de t-butilo, en presencia de metanol, y el producto es metacrilato de metilo.

5.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 4.<sup>a</sup>, caracterizado porque se hace reaccionar en presencia de cloruro ferroso.

30.

6.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 4.<sup>a</sup>, caracterizado porque se hace reaccionar en pre-

305957  
- 11 -



sencia de cloruro férrico.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se hace reaccionar en presencia de cloruros férrico y ferroso.

5. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se hace reaccionar en presencia de bromuro ferroso.

10. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se hace reaccionar en presencia de bromuro férrico.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se hace reaccionar en presencia de bromuros férrico y ferroso.

15. 11<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene prácticamente cantidades estequiométricas del hidropéroxido y del aldehído y un exceso de alkanol.

20. 12<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 11, caracterizado porque se utiliza un hidropéroxido no-primario con metacroleína y metanol, y un material redox en solución en la mezcla de reacción, y por medio del cual se produce ester metacrilato de metilo.

25. 13<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 12, caracterizado porque se utiliza hidropéroxido de butilo terciario a una temperatura del orden de -50<sup>o</sup> a +150<sup>o</sup>C. aproximadamente.

30. 14<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 13, caracterizado porque se usa una sal de hierro en una proporción del orden de 0,05 a 2 equivalentes por equivalente de hidropéroxido.



- 15<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 14<sup>a</sup>, caracterizado porque la sal de hierro se usa en una proporción del orden de 0,1 a 0,5 equivalente, por equivalente de hidroperóxido.
5. 16<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el alkanol es metanol, y se usa un material redox de cobalto, obteniéndose metacrilato de metilo como producto.
10. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se usa un material redox de manganeso, con metacroleína y metanol.
- 18<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se usa un material redox de cromo, con metacroleína y metanol.
15. 19<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se usa un material redox de estaño, con metacroleína y metanol.
20. 20<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de esterres carboxílicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 NOV. 1964

HALCON INTERNATIONAL, INC.,  
J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
P. R.