



264693

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención, por veinte años, para España y sus Posesiones por UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE FTALATO DIALILICO EN UNA SOLA FASE, a favor de la razón social FOOD MACHINERY AND CHEMICAL Co., de nacionalidad norteamericana, residente en Nueva York, 161 East 42nd Street, (Estados Unidos).

- - - - -

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la producción de ésteres alílicos de ácidos bibásicos, y particularmente, a un nuevo procedimiento para la preparación de ésteres dialílicos de ácidos ftálicos.

5

Los ésteres alílicos de ácidos ftálicos se han preparado hasta el momento actual mediante varios procedimientos normales de esterificación. Por ejemplo, la reacción de derivados halogenados con sales metílicas de ácidos ftálicos han sido descritos en ambos procedimientos, el acuoso y el anhidro, generalmente en presencia de un catalizador de amina terciaria. Esta esterificación es una reacción de dos fases, que precisa, en primer lugar, la preparación de

10

264693

7



15

20

25

30

35

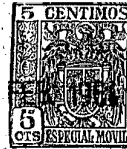
40

45

la sal metálica del ácido ftálico, y en segundo término, la reacción del ftalato metálico con el derivado halogenado alílico. En este procedimiento, para la preparación inicial de la sal de ftalato, partiendo del ácido ftálico, con anterioridad a la actual esterificación, viene acompañado por varias desventajas: en los medios anhidros el procedimiento de preparación del ftalato metálico anhidro es lento, debido a que la sal ha de prepararse en solución acuosa y, posteriormente, secarse, necesitando unos aparatos especiales debido a los problemas que suscita la corrosión; si el ftalato metálico se prepara y utiliza en medio acuoso, puede tener lugar el hecho de que se produzca una descomposición ulterior considerable del derivado halogenado alílico, en la posterior esterificación, debido ello a su inestabilidad al estar en presencia del agua; existiendo la desventaja económica de que se necesita una operación adicional en la síntesis total. Sin embargo, hasta el presente no se ha facilitado procedimiento alguno capaz de realizar la reacción en forma directa, en una sola fase, de un ácido ftálico con un derivado halogenado alílico.

Otro procedimiento que se ha utilizado para la preparación de ftalatos dialílicos, consiste en la esterificación directa de ácido o anhídrido ftálico con un alcohol alílico; este procedimiento viene también acompañado de inconvenientes considerables, aparte de la desventaja económica que supone que supone utilizar alcohol alílico más caro antes que el derivado halógeno correspondiente. El exceso de alcohol se necesita para completar la reacción y para compensar el alcohol perdido a través de la formación de eter como producto secundario, y a través de la polimerización del alcohol, en tiempos de procedimiento prolongado,

264693⁷



a temperaturas elevadas. Otros problemas se suscitan debido a que los alcoholes alílicos tienen tendencia a la isomerización irreversiblemente en aldehidos isómeros, cuando se les somete a las condiciones ácidas de esterificación.

50

Actualmente se ha descubierto que un ácido ftálico puede, indudablemente, esterificarse directamente con un derivado halogenado alílico, para producir un ftalato dialílico en una sola fase sin necesidadm bien de la preparación intermedia del ftalato metálico, conforme a lo requerido hasta el momento actual, o bien del uso de un alcohol alílico.

55

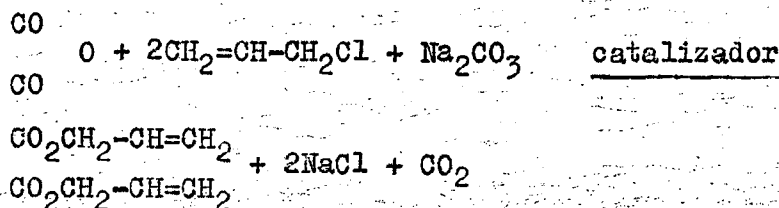
De conformidad con esta invención, un ácido ftálico que contenga anhídrido ftálico, reacciona con cantidades equivalentes de carbonato sódico y un derivado halogenado en condiciones esencialmente anhidras, utilizando una amina terciario o una sal amónica cuaternaria, como catalizador. Una vez que estos reactantes se han combinado, se forma el ftalato dialílico en condiciones de suavidad poco frecuentes, normalmente entre los 75°C y los 150°C si se compara con las temperaturas más elevadas que se necesitan para la reacción anhidra del ácido ftálico con el carbonato sódico; sugiriéndose que el mecanismo de esta reacción pueda, en la actualidad, ser diferente del procedimiento primitivo de las dos fases.

60

65

70

El procedimiento conforme la invención, se explica en la ecuación siguiente, aplicable a la reacción del anhídrido ftálico con cloruro alílico:



75

264693



80 En la fórmula precedente el derivado halogenado alílico puede ser cloruro, conforme lo visto, o bien otros derivados halogenados, tales como el bromuro y el yoduro. Generalmente se prefiere el cloruro, debido a su economía y disponibilidad. El grupo alílico puede ser alilo, conforme a lo descrito, o alilo substituído, tal como metalilo, crotilo o 2-octenilo. La reacción necesita dos moléculas de derivado halogenado alílico para reaccionar con cada molécula de ácido ftálico. Un ligero exceso de derivado halogenado alílico puede utilizarse, proporcionando con ello un disolvente para el producto y una compensación para cualquier pérdida que pueda originarse durante la reacción. El derivado halogenado alílico no reaccionado puede recuperarse o bien reinciclarse; si se desea puede estar presente un disolvente inerte para controlar la temperatura de reacción o calificar fácilmente el contacto entre los cuerpos de la reacción.

85 Al igual que con el ácido ftálico, el anhídrido ftálico es el reactivo que se prefiere para producir ortoftalatos dialílicos. Los ácidos dicarboxílicos isoméricos que incluyen el ácido tereftalato o isoftálico, pueden emplearse también. La reacción tiene lugar en condiciones anhidras o en presencia de vestigios de agua, cuyos vestigios no niegan la naturaleza anhidra esencialmente del medio de reacción. Circunstancialmente se ha observado que los vestigios de agua en la reacción producen un efecto de aceleración.

90 En la reacción se consume una cantidad equivalente de carbonato sódico. Este reactante, en forma anhidra, debe mezclarse totalmente con el ácido ftálico o anhídrido con el fin de obtener los mejores resultados en esta reac-

105



264533 07

ción heterogénea. Si se desea, puede estar presente un exceso de carbonato sódico.

110

115

120

125

130

135

El catalizador puede ser cualquier amina terciaria o sal amónica cuaternaria, que, al menos, sea parcialmente soluble en el medio de reacción. No es precisamente específico el uso de una amina particular o de una sal amónica cuaternaria especial. Entre las aminas terciarias se prefieren las más bajas trialquilas. Hay sales amónicas cuaternarias convenientes que tienen o pueden tener una amplia gama de grupos sustitutivos. Los grupos sustitutivos pueden ser alquilo, desde el metilo hasta las cadenas grasas de 24 ó más átomos de carbono, así como mezclas de las mismas, o aralquilos tales como el bencilo o fenil etilo o grupos alifáticos no saturados, conteniendo grupos alquilos (léase alquenos) y cadenas grasas no saturadas, y también grupos derivados de las aminas cíclicas tales como la piridina, morfolina y otras y mezclas de las mismas. El anión de las sales cuaternarias puede ser cualquier resto ácido que, en la mayor parte de los casos es un derivado halógeno tal como el cloruro o el bromuro, o bien un residuo aniónico económico, como el sulfato. En el comercio se hallan disponibles muchos compuestos cuaternarios, concretamente, compuestos amónico cuaternarios, y en particular cloruros amínicos cuaternarios en los que el nitrógeno se substituye por una combinación de grupos alquilos inferiores y de cadena larga. Otros compuestos amínicos cuaternarios se preparan fácilmente mediante la reacción de una amina terciaria adecuada que contenga aminas cíclicas con un derivado halogenado alifático o sulfato. La estructura de las sales cuaternarias no determina la composición de los ésteres formados, es decir, las sales cuaternarias no precisan ser derivadas del derivado halogenado alifático, que es un reactivo de la esterificación. Cuando la reacción



204833

140

se realiza a la presión atmosférica, el catalizador debe hervir lo suficiente para que no destile la mezcla de reacción,

145

En cantidades catalíticas se utiliza la amina terciaria o la sal amónica cuaternaria. Se obtienen buenos resultados del producto a un ritmo relativamente rápido, utilizando una cantidad tan reducida como lo es el 2% de catalizador por peso de ácido ftálico o anhídrido utilizado. En general, aumentando la cantidad del catalizador se mejora todo el ritmo de la reacción como los resultados de la misma, lográndose que éstos sean excelentes entre límites del 2% al 10% de catalizador por peso de ácido ftálico o anhídrido, También pueden utilizarse cantidades de catalizadores fuera de estos límites, según las condiciones de la reacción.

150

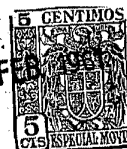
155

El procedimiento puede realizarse por presión atmosférica, generalmente en condiciones de reflujo, o bien a presión por encima de la atmosférica y a temperatura elevada. Las temperaturas de reacción oscilan entre los 75°C y los 150°C disminuyendo el tiempo de la reacción a medida que aumenta la temperatura. A temperaturas por bajo de 75°C la reacción resulta generalmente demasiado baja para que sea práctica. El límite superior de la temperatura se controla a conveniencia en la operación y asimismo la estabilidad en relación con la polimerización de los reactantes y productos.

160

165

Una vez completada la reacción, los productos se separan por procedimientos normales, incluyendo la filtración de la sal inorgánica producida, la recuperación del catalizador y de los materiales iniciadores no reaccionados, si se desea, realizándose la separación del éster por los procedimientos usuales tales como extracción o destilación.



264633

17 FEB

170

La invención se explica con los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1.

Preparación de ftalato dimetalílico.

175

En un matraz de 500 ml. provisto de un agitador, un refrigerante y un termómetro introducido en la mezcla de reacción, se colocaron setenta y cuatro grs. de anhídrido ftálico, 55,7 gr. de carbonato sódico anhidro, 117,7 gr. de cloruro metálico, y 10,1 gr. de trielamina. La mezcla se sometió a reflujo durante 15 horas, elevándose la temperatura desde 93°C a 100°C en este periodo. La mezcla de reacción se enfrió, se filtró para separar el cloruro sódico, y después se calentó hasta 160°C para separar el cloruro metálico no reaccionado. La destilación dió como resultado 87,5 gr. de ftalato dimetalílico con un punto de ebullición de 133 á 149°C (0,2 mm). Se obtuvo otra cantidad adicional de producto de 30 gr. lavando con benceno el filtrado formado de cloruro sódico y a continuación secándose y destilándose. El peso total de ftalato dimetalílico fué de 117,5 gr. 86% de la producción teórica: n³⁵ D 1'5090.

180

185

EJEMPLO 2º

Preparación de ftalato dialílico.

190

Se cargó un autoclave con 592 gr. de anhídrido ftálico mezclado con 530 gr. de carbonato sódico anhidro, 1230 gr. de cloruro alílico al 97,8%; 38,6 gr. de trietilamina y 2,0 gr. de antioxidante de hidroquinona. El autoclave se cerró herméticamente y su contenido se agitó y calentó durante 5,25 horas a temperatura entre 120°C y 140°C. En forma intermitente se extrajo el dióxido de carbono del reactor. Tanto el autoclave como su contenido fueron enfriados a 30°C eliminándose el gas adicional y se mezclaron totalmente dos litros de agua de hielo con la mezcla de reacción. Se sepa-

195

200



204693

raron las fases orgánica y acuosa y la primera se lavó con agua y se eliminó el vapor para liberarla de exceso de cloruro alílico. La capa orgánica residual se separó lavándose con carbonato sódico acuoso hasta hacerla inactiva, lavándose a continuación con agua y secándose por destilación a presión relativamente reducida hasta obtener 899 gr. (91% de la producción teórica) de ftalato dialílico; temperatura de ebullición 120-130°C (0,5-1 mm); el producto experimentado mediante saponificación tuvo una pureza de 99,7%.

205

210

EJEMPLO 3º

Preparación de ftalato dialílico.

Se colocaron en un matraz, calentándose a reflujo lento durante la agitación, 74 gr. de anhídrido ftálico; 157,5 gr. de bromuro alílico; 55,7 gr. de carbonato sódico anhidro, y 10,1 gr. de metildietilamina. El reflujo se continuó durante 4 horas. La mezcla se enfrió y después se filtró y el filtrado se lavó bien con éter; y la solución de éter resultante se lavó con agua. Después de sacar la solución de éter, el disolvente se extrajo in vacuo, produciendo 77 gr. (62,5% de lo producido) de ftalato dialílico. Temperatura de ebullición: 115-118°C (0.05mm).

215

220

EJEMPLO 4.

Preparación de ftalato dialílico. (Isoftalato dialílico)

En un autoclave se cargaron 664 gr. de ácido isoftálico; 430 gr. de carbonato sódico; 918 gr. de cloruro alílico y 39 gr. de trietilamina, y 2,0 gr. de antioxidante de hidroquinona. El autoclave se cerró herméticamente, agitado y calentado a 122-155°C durante 9,75 horas, con extracción intermitente de dióxido de carbono. El producto se trató como en el ejemplo 2, obteniéndose 540 gr. (55% del teórico) de isoftalato dialílico; temperatura de ebullición, de 158°C a

225

230



201693

EJEMPLO 5.

Preparación de ftalato dialfílico.

235

Se cargó un autoclave de un galón provisto de un refrigerador enfriado con agua y un orificio de salida para gas, con una mezcla de 592 gr. de anhídrido ftálico, 466 gr. de carbonato sódico anhidro, 765 gr. de cloruro alílico, y 20 gr. de cloruro aliltriethylamónico, y 2,0 grl de 2.2'-metilenebis(4-metil-6-tert.-butilfenol) como inhibidor de la polimerización. La mezcla se calentó a unos 130°C durante 4,3 horas. Se obtuvo una presión máxima de 235 psi., reco-
 giéndose durante la reacción un total de 3,05 pies cúbicos de bióxido de carbono. El producto crudo se lavó con agua
 y con bicarbonato sódico al 5% para producir 1089 gr. de material crudo. Este producto fué eliminado de volátiles a 60°C y 20 mm Hg para producir 934 gr. de ftalato dialfílico, n²⁵D. 1.5175; resultado un 95% del teórico.

240

245

EJEMPLO 6

Preparación de isoftalato dialfílico.

250

En un autoclave de un galón con un refrigerador por agua y con orificio de escape de gas se depositó una mezcla de 665 gr. de ácido isoftálico, 467 gr. de carbonato sódico y 20 gr. de cloruro aliltriethylamónico. A esto se
 añadieron 765 gr. de cloruro alílico libre de peróxido. La
 mezcla se agitó y calentó a 130°C durante 4 horas. El produc-
 to crudo enfriado se lavó con agua separándose el aceite, lavándose con solución de bicarbonato sódico y destilándose a presión reducida. Se obtuvieron 697 gr. de isoftalato dialfílico con temperatura de ebullición de 135 á 143°C (0,4-á,1,3 mm); los lavados acuosos combinados, con la
 acidificación mediante ácido sulfúrico, dieron como resultado 165 gr. de ácido isoftálico no reaccionado. La producción

255

260

264693



265

de isoftalato dialfílico, fundamentada en el ácido isoftálico no recuperado, fué de 94,5% de la teoría.

EJEMPLO 7

Preparación de ftalato dimetalfílico.

270

Una mezcla agitada de 444 gr. de anhídrido ftálico; 350 gr. de carbonato sódico y 679 gr. de cloruro metalfílico fuertemente destilado (punto ebullición 71-72°C) se calentó hasta 50° tratándose después con 15 gr. de bromuro docediltrimetilamónico. La mezcla resultante se calentó sometiéndola a reflujo. Se continuó calentando durante 30 horas hasta una total evolución de gas de, aproximadamente, 70 l.; la mezcla enfriada se filtró en agua, separando después la fase acuosa. El contenido de ion de cloruro de las fases acuosas combinadas, fué de 5,76 equivalentes (96% del teórico). La destilación de la fase orgánica dió como resultado 781 gr. (95% en conversión) de ftalato dimetalfílico; punto de ebullición 165-175°C (1 mm); n_D^{25} 1,5130.

275

280

EJEMPLO 8.

Preparación de ftalato dialfílico.

285

Una mezcla de 37 gr. de anhídrido ftálico, 29,2 gr. de carbonato sódico, 100 gr. de cloruro alfílico, y 2,7 gr. de cloruro cetilbencildimetilamónico fué agitada y calentada a 130°C. durante 4 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación y se lavó con agua para eliminar las sales inorgánicas. El material orgánico fué eliminado de volátiles a presión reducida, dando como resultado 59,5 gr. de ftalato dialfílico (97% del teórico).

290

Los ftalatos dialfílicos preparados mediante el procedimiento de esta invención son monómeros útiles para la preparación de resinas sintéticas, pudiendo pilimerizar-

264693



300

se y copolimerizarse para formar polímeros termoplásticos provistos de una insaturación residual y de resinas de fraguado térmico de enlace transversal dotadas de propiedades superiores eléctricas y mecánicas.

305

Se hace constar que los ejemplos descritos no tienen carácter limitativo y a partir de los mismos caben cuantas variantes de realización sean factibles dentro del cuadro general de la invención.

310

NOTA. - Descrito suficientemente lo que antecede sólo resta señalar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

315

1 - Un procedimiento de producción de ftalato dialílico en una sola fase, partiendo de ácido ftálico y un derivado halogenado alílico, caracterizado porque una molécula de un ácido ftálico reacciona con una molécula de carbonato sódico y con dos moléculas de un derivado halogenado alílico, en una sola fase de reacción, en presencia de una cantidad catalítica de una amina terciaria o de una sal amónica cuaternaria, en condiciones substancialmente anhidras por lo que se produce directamente el citado ftalato dialílico.

320

2 - Un procedimiento, según reivindicación 1ª en el que el derivado halogenado alílico es cloruro alílico.

325

3 - Un procedimiento, según reivindicación 1ª en el que el derivado halogenado alílico es cloruro metílico.

4 - Un procedimiento, según reivindicación 1ª en el que el ácido ftálico es anhídrido orto-ftálico.

264693⁷



5 - Un procedimiento, según reivindicación 1ª en el que el ácido ftálico es ácido isoftálico.

330

6 - Un procedimiento, según reivindicación 1ª en el que el catalizador es una amina de tri(alquilo inferior).

7 - Un procedimiento según reivindicación 1ª en el que el catalizador es un derivado halogenado aliltrialquilamónico.

335

8 - UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE FTALATO DIALILICO EN UNA SOLA FASE.

- - - - -

Todo según queda descrito en la presente memoria que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sóla cara con trescientas cuarenta líneas.

340

Madrid 7 febrero 1961

p.a.