

9 JUN 1964



P-26.427

229
(718)

300772

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT mit
beschränkter HAFTUNG, entidad alemana, establecida en
Postfach 107, Witten/Ruhr, República Federal Alemana,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ESTERES DIARILITICOS UNITARIOS DE ÁCIDOS DICARBOXILICOS AROMATICOS"

5 Se han preparado hasta ahora los esteres arilicos de
ácidos aromáticos dicarboxílicos por reacción del cloruro
de ácido carboxílico con los correspondientes fenoles, des-
arrollándose la reacción, o con el cloruro de ácido aisla-
do en presencia de alcalis o de aminas terciarias, o calen-
tándose a temperaturas más altas el ácido carboxílico con
el fenol en presencia de substancias formadoras de cloruro
de ácido. Por causa de las dificultades de corrosión en el
trabajo con los cloruros de ácido y la formación de produc-
10 tos de descomposición, que hacian necesarias operaciones



molestas de limpieza, el procedimiento era costoso e irracional. Se ha descrito también la esterificación directa de ácidos carboxílicos con fenoles en presencia de grandes cantidades de pentóxido de fósforo o ácido polifosfórico. Sin embargo generalmente esta reacción transcurre solamente con malos rendimientos y conduce a productos coloreados oscuros, que solo se pueden purificar de manera molesta.

Es conocido también el obtener los ésteres arílicos de los ácidos carboxílicos por reacción de los ácidos carboxílicos con carbonatos de diarilo en presencia de catalizadores. Sin embargo este procedimiento tampoco evita el trabajar con cloruros de ácido, ya que los carbonatos de diarilo se debieron obtener primeramente con ayuda de fósforo.

Se ha propuesto ya el obtener los ésteres arílicos de ácidos carbocíclicos mono- o policarboxílicos, aromáticos y alifáticos o aliciclicos, de manera tal que los ésteres metílicos de estos ácidos se calientan con fenoles monovalentes en presencia de catalizadores de transesterificación a temperaturas por encima de 160°C y se elimina continuamente de la mezcla de reacción el alcohol metílico separado. Este procedimiento trabaja de forma considerablemente más sencilla y económica que los anteriormente descritos, pero, para la preparación de los ésteres diarílicos de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tiene la desventaja, de que son necesarios para la reacción tiempos de reacción muy largos, de 20 a 30 horas, y que incluso después de estos largos tiempos de reacción están presentes en la mezcla de reacción junto con éster diarílico deseado, cantidades más o menos grandes de los ésteres mezclados metil-arílicos, de



tal forma que es necesaria, para la obtención del ester diarílico puro, aun una destilación o cristalización fraccionadas del producto de reacción.

5 Se ha encontrado ahora que se pueden preparar, ventajosa y rápidamente, esteres diarílicos unitarios de ácidos aromáticos dicarboxílicos, cuyos grupos carboxílicos no esten en posiciones contiguas, especialmente los ácidos iso-y tereftalico, si se calientan los ácidos correspondientes, o sus esteres con uno a seis átomos de carbono en el grupo
10 alcoholo, con cantidades equivalentes, o un ligero exceso, de un fenol y anhídrido acetico en presencia de catalizadores de transesterificación a temperaturas por encima de 140°C. Y se elimina de la mezcla de reacción lo más rápidamente posible el ácido acetico liberado y en su caso el acetato de alcoholo.
15

Como catalizadores se consideran especialmente compuestos de antimonio tales como trioxido de antimonio; compuestos de estaño; magnesio o aluminio metálicos, o compuestos de titanio, especialmente esteres del ácido titánico; o mezclas de estas substancias, utilizándose preferiblemente cantidades de 0,1 a 5,0%, referidas al ácido dicarboxílico empleado. En la preparación de los esteres arílicos del ácido tereftalico y sus productos de substitución en el núcleo, se utilizan como catalizadores, preferiblemente, esteres
20 del ácido titánico, tales como el titanato de butilo, ya que éstos con el ácido tereftalico superan con asombrosa amplitud en su actividad a todos los otros catalizadores.

Como productos de partida para el procedimiento según el invento se consideran ácidos dicarboxílicos aromáticos, cuyos grupos carboxílos no estan en posiciones contiguas,
30

300772

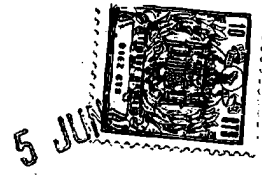


especialmente los ácidos iso- y tereftálicos y sus derivados mono-o disubstituidos en el núcleo, tales como los ácidos 5-cloroisoftálico, los ácidos metil tereftálicos, los ácidos dicloro-tereftálicos, etc. Se pueden emplear también en lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, los esteres alcohólicos inferiores de 1 a 6 átomos de carbono, especialmente los esteres metílicos.

Como componentes fenólicos en sentido del invento hay que nombrar los fenoles mono-valentes, especialmente al fenol, a los cresoles o xilenoles isómeros, butilfenoles, octilfenoles, bencilfenoles, B-naftol, etc. Se pueden utilizar también mezclas técnicas de isómeros en lugar de los fenoles puros. Por cada grupo carboxílo o carbalcoxi a reaccionar se utiliza un mol de fenol. Para alcanzar un grado de transformación lo más completo posible puede ser necesario trabajar con un ligero exceso de fenol, siendo, por razones económicas generalmente inapropiado utilizar más de un 25% de exceso. El anhídrido acético se introduce en cantidades equivalentes al fenol, es decir un mol de anhídrido acético por mol de fenol, También aquí puede ser adecuado utilizar un ligero exceso sobre la cantidad equivalente al fenol para la fijación de vestigios de humedad.

En la reacción primeramente se libera muy rápidamente un mol de ácido acético por mol de fenol con formación del acetato de arilo, debiendo ser separado por destilación de la mezcla de reacción lo más rápidamente posible el ácido acético formado. En la segunda fase de reacción se transesterifica el acetato de arilo con el ácido dicarboxílico con liberación de ácido acético, utilizando ácidos dicarboxílicos libres, o se transesterifica el acetato arílico con

300772



C

5

10

15

20

25

30

el ester alcoholico de ácido dicarboxílico con desprendimiento del correspondiente acetato de alcohol. Para el desarrollo lo más completo y rapido posible de la reacción de transesterificación debe ser eliminado también aquí de la mezcla de reacción lo más rápidamente posible el ácido acético o el acetato de alcohol, cuidándose por destilación en una columna, de que el acetato de arilo no se separe por destilación justamente, sino que fluya de retorno a la carga de reacción. La temperatura de reacción que, al comienzo, cuando todavía estaba presente mucho anhídrido acetico, estaba aproximadamente a 140°C, aumentó rápidamente hasta el punto de ebullición del acetato de arilo y después más despacio con su consumo creciente en el transcurso de la transesterificación. Para impedir descomposiciones térmicas, no debía subir esta temperatura generalmente por encima de 300°C. En el caso de acetatos arílicos de alto punto de ebullición y hacia el final de la reacción, puede ser conveniente establecer el vacío para la eliminación de las últimas cantidades de ácido acetico, para impedir un sobrecalentamiento de la carga de reacción.

Después de la finalización de la fase de transesterificación se elimina adecuadamente por destilación en vacío un exceso eventual de acetato de arilo. Se obtiene el ester diarílico con un rendimiento por encima del 90%. Se puede obtener fácilmente en cualquier estado de pureza deseado por simple destilación o recristalización.

Resultó asombroso, el que se pudieron obtener los esteres arílicos de los ácidos iso-y tereftalicos según el procedimiento descrito de acuerdo con el invento, con mayor pureza y buen rendimiento, ya que como es conocido los ace-

300772



5
tatos de arilo sufren muy fácilmente reacciones de trans-
posición. Así, no se obtiene ningún difenil-o-ftalato a
partir de ácido ortoftálico o anhídrido ftálico, fenol y
anhídrido acético en presencia de titanato de butilo como
catalizador sino que se origina un aceite viscoso, cuyo
índice de saponificación es considerablemente inferior
que el correspondiente al ester difenílico y a partir del
cual se puede aislar por cristalización fluorano.

10
Los esteres diarílicos de los ácidos iso-y tereftáli-
cos preparados según el invento poseen significación técni-
ca como plastificantes, y como productos intermedios para
síntesis orgánicas, especialmente para la preparación de
productos de policondensación.

15
Ejemplo 1

20
Se calientan 166 partes en peso de ácido tereftálico
(un mol) y 235 partes en peso de fenol (dos moles + 25%)
con 255 partes en peso de anhídrido acético (2 moles + 25%)
con adición de 1,6 partes en peso de titanato butílico en
una columna de 50 cm. de longitud, rellena con anillos
Raschig, cuya camisa se calienta a 120°C, separándose por
destilación el ácido acético formado en la cabecera de la
columna. La cantidad de ácido acético calculada para la
25
formación del acetato de fenilo se separa ya después de
una media hora. Entonces ha subido la temperatura dentro
del alambique de reacción desde 140 a 195°C. Después de
5 horas se han separado por destilación 274 partes en peso
de ácido acético. Ha finalizado la transesterificación. La
30
temperatura de reacción en el alambique está entre 250 y



260°C. Al destilar la mezcla de reacción se separan, a
80°C. y 2 Torr, primeramente 55 partes en peso acetato
fenílico en exceso, que puede ser conducido como reflujo
a una nueva carga. Después de una fracción intermedia en-
tre 80 y 230°C. de 5 partes en peso, siguen ahora, a 230°C
y 1,5 Torr, 296 partes en peso de tereftalato difenílico
de punto de fusión de 199 a 200°C, índice de acidez de 0,5
e índice de saponificación 353 (calculado 353). El rendi-
miento corresponde al 93% del teorico.

10

Ejemplo 2

Se hacen reaccionar, como se describe en el ejemplo
1, 194 partes en peso (1 mol) de tereftalato dimetílico
y 337 partes en peso (2 moles + 10%) de m-cresol con 224
partes en peso (2 moles + 10%) de anhídrido acetico, con
adición de 1,94 partes en peso de titanato de butilo. Se
separa entonces por destilación en la cabecera de la colum-
na una mezcla de ácido acetico y acetato de metilo. La tem-
peratura de rocío aumenta desde inicialmente 160°C. hasta
240°C después de 4 horas. Después que se han separado 281
partes en peso de una mezcla de ácido acetico y acetato de
metilo (calculadas 280 partes en peso), finaliza la reac-
ción. Con el tratamiento por destilación se obtienen, en-
tre 90 y 110°C. a 18 Torr, 116 partes en peso de acetato
de m-cresilo; entonces, después de una corta fracción in-
termedia siguen, entre 245 y 255°C. a 0,4 Torr, 310 partes
en peso de ester di-m-cresilico de ácido tereftalico con un
punto de fusión de 170 a 171°C; índice de saponificación
323 (calculado 325). El rendimiento supuso el 90% del teo-

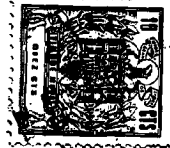
15

20

25

30

300772



rico. Si en el ejemplo citado se utiliza como catalizador ácido toluolsulfónico en lugar de titanato de butilo, se para la reacción después de la separación de la cantidad de ácido acético calculada para la formación del acetato cresílico, y no tiene lugar ningún desprendimiento de acetato metílico.

Ejemplo 3

10 Se hacen reaccionar, como se describe en el ejemplo 1, 166 partes en peso (1 mol) de ácido isoftálico y 259 partes en peso (2 moles + 20%) de m-cresol con 245 partes en peso (2 moles + 20%) de anhídrido acético con adición de 0,88 partes en peso de virutas de magnesio. En un espacio de 7 horas sube la temperatura de reacción desde inicialmente 140°C hasta una temperatura final de 250°C. En este tiempo se separan por destilación 299 partes en peso de ácido acético, que está impurificado con vestigios de acetato de cresilo. En la destilación de la mezcla de reacción, después de una cabeza de 56 partes en peso de acetato de cresilo, que pueden ser conducidas de retorno a una nueva carga, se obtienen, entre 225 y 235°C a 0,4 Torr, 308 partes en peso del éster di-m-cresílico del ácido isoftálico con un punto de fusión de 97 a 98°C y un índice de saponificación de 327 (calculado 325). El rendimiento supuso el 90% del teórico.

Si en el citado ejemplo se emplean como catalizador 0,88 partes en peso de dilaurato de dibutil estaño en lugar de las virutas de magnesio, la reacción finaliza igualmente en 7 horas, mientras que con 0,8 partes en peso de

300772



titanato de butilo se separa ya después de tres horas todo el ácido acético.

Ejemplo 4

5
10
15
20
Se hacen reaccionar, como se describe en el ejemplo 1, 166 partes en peso (un mol) de ácido tereftálico y 259 partes en peso (dos moles + 20%) de m-cresol con 245 partes en peso (dos moles + 20%) de anhídrido acético con adición de 0,8 partes en peso de titanato de butilo. En un espacio de 3 horas sube la temperatura de reacción desde 140 a 260°C. En este tiempo se separan por destilación 267 partes en peso de ácido acético. En el tratamiento después de una cabeza de 43 partes en peso de acetato de m-cresilo y una fracción intermedia de 6,2 partes en peso, se obtienen, a 252 hasta 255°C. a 0,6 Torr, 313 partes en peso de ester di-m-cresílico del ácido tereftálico de punto de fusión de 170 a 171°C.; índice de saponificación 326,5 (calculado 325). El rendimiento supuso el 90,5% del teórico.

25
30
Si en el ejemplo citado se utilizan como catalizadores polvo de magnesio o aluminio o trióxido de antimonio o estearato de estaño o ácido p-toluol sulfónico, en lugar de titanato de butilo, se para la reacción después de la separación de la cantidad de ácido acético calculada para la formación del acetato de cresilo. Aparece una espumación viva, y la transesterificación con desprendimiento de ácido acético vuelve solamente a tener lugar, si se añade algo de titanato de butilo.

300772



5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 3 de Agosto de 1.963, bajo el número C 30.618 IVb/12qu, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

---oOo--- N O T A ---oOo---

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º.-Un procedimiento para la preparación de esteres diarílicos unitarios de ácidos dicarboxílicos aromáticos, cuyos grupos carboxilo no están en posiciones contiguas, especialmente los ácidos iso- y tereftálicos y sus productos de sustitución en el núcleo, caracterizado, por que se calientan, a temperaturas por encima de 140°C., los correspondientes ácidos o sus esteres con 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alcohilo con cantidades equivalentes, o un ligero exceso, de un fenol y anhídrido acético en presencia de catalizadores de transesterificación y se elimina, de la mezcla de reacción, lo más rápidamente posible el ácido acético liberado y en su caso el acetato de alcohilo.

20

25

2º.-Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, por que como ester alcohílico inferior se emplea el ester dimetílico de los ácidos dicarboxílicos.

30

3º.-Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado, por que se utilizan como catalizadores de

300772



transesterificación, compuestos de antimonio, estaño, aluminio o titanio, magnesio metálico, aluminio metálico o mezclas de estas sustancias, en cantidades de 0,1 a 5,0%, referidas al ácido dicarboxílico empleado.

5 4º.-Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado, por que, para la preparación de los esteres arílicos del ácido tereftálico, se utiliza titanato de butilo como catalizador.

10 5º.-Un procedimiento para la preparación de esteres diarílicos unitarios de ácidos dicarboxílicos aromáticos.

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

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

15 Madrid,

P.A.

9 JUN 1964

Alferto de Elzaburu
Por Fodet

[Handwritten signature]

300772

10/.