

3 02 721

P.- 26.594

(1.090)

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT BES-
CHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en Post-
fach 107, Witten/Ruhr, República Federal Alemana, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES ARILICOS
DE ACIDOS CARBOCICLICOS MONO-O POLICARBOXILICOS"

5 Para la preparación de ésteres arílicos de aci-
dos carboxílicos se estaba obligado hasta ahora a la reac-
ción de cloruros de ácidos carboxílicos con los correspon-
dientes fenoles, desarrollándose la reacción, bien con el
cloruro de ácido aislado en presencia de álcalis o aminas
terciarias, bien calentando el ácido carboxílico con el fe-
nol en presencia de sustancias formadoras de cloruro de
10 ácido, a temperaturas altas. Por causa de las dificultades
de corrosión al trabajar con cloruros de ácido y de la for-
mación de productos de descomposición que hacían precisas



5 molestas operaciones de limpieza, el procedimiento era costoso e irracional. La esterificación directa de los ácidos carboxílicos con fenoles en presencia de muy grandes cantidades de sustancias fijadoras de agua-tales como pentóxido de fosforo o ácidos polifosfóricos- se ha descrito también. Sin embargo ésta transcurre generalmente solo con malos rendimientos y conduce a productos impuros oscuramente coloreados, que solamente pueden ser depurados de forma en

10 Es también conocido el preparar ésteres arílicos de ácidos carboxílicos por reacción de los ácidos carboxílicos con carbonatos de diarilo en presencia de catalizadores. Tampoco este procedimiento evita el trabajar con cloruros de ácido, ya que los carbonatos de diarilo se deben
15 preparar con ayuda de fosgeno.

Ha sido propuesto ya, preparar los ésteres arílicos de ácidos mono-o policarboxílicos, carbocíclicos, aromáticos, alifáticos o alicíclicos de tal forma que se calienta hasta temperaturas por encima de 160°C, los ésteres
20 metílicos de estos ácidos con fenoles monovalentes en presencia de catalizadores de transesterificación, y se elimina continuamente de la mezcla de reacción el alcohol metílico desprendido.

Se encontró ahora, que se pueden obtener ésteres arílicos de ácidos mono-o policarboxílicos carbocíclicos, cuyos grupos carboxilo no están en posiciones contiguas, si se calientan a temperaturas por encima de 160°C los ésteres de éstos ácidos y de alcoholes con dos a seis átomos de carbono en presencia de catalizadores de transesterificación
25 con fenoles monovalentes y/o con fenoles o naftoles sustituidos por grupos alcoholilo y/o aralcoholilo, y se separa con-
30



tinuamente de la mezcla de reacción el alcohol desprendido.

Los ésteres de alcohol que sirven como materiales de partida para el procedimiento según el invento se pueden derivar de ácidos carbocíclicos mono-o policarboxílicos cuyos grupos carboxilo no estén en posiciones contiguas, especialmente de los ácidos mono-o policarboxílicos aromáticos y sus productos de sustitución en el núcleo, por ejemplo ácido benzóico, los ácidos toluoicos isómeros, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácidos difenildicarboxílicos, ácidos difenilmetandicarboxílicos, ácidos benzofenondicarboxílicos, ácidos naftalindicarbóxicos, etc. Entre los ésteres de alcohol de ácidos mono-o policarboxílicos alicíclicos se consideran especialmente como materiales de partida los de los ácidos ciclohexanomonocarboxílicos o de los ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

Como componentes de alcohol para los ésteres de alcohol que sirven como material de partida para la reacción según el invento, hay que nombrar primeramente los alcoholes alifáticos saturados primarios normales con 2 a 6 átomos de carbono. Sin embargo se pueden emplear también los ésteres de alcoholes secundarios o no saturados, siempre que muestren, a la temperatura de reacción, una estabilidad térmica suficiente. Generalmente no se consideran los ésteres de alcoholes terciarios, ya que se descomponen con desprendimiento de olefinas a la temperatura de reacción.

Como componentes fenólicos en el sentido del invento, hay que nombrar por ejemplo al fenol, a los cresoles o xilenoles isómeros, butilfenoles, octilfenoles, bencilfenoles, betanaftol, etc. También se pueden emplear mezclas de los fenoles, obteniéndose así ésteres arílicos mixtos



que para determinados fines son de interés por causa de su bajo punto de fusión.

La reacción se desarrolla preferiblemente entre 180 y 250°C. Sin embargo la temperatura de reacción puede ser mayor, si lo permite la estabilidad térmica de los reaccionantes. Por debajo de 160°C, la reacción transcurre inconmensurablemente despacio. Generalmente la reacción se desarrolla a la presión atmosférica. Cuando se emplean como material de partida ésteres de ácido carboxílico de bajo punto de ebullición, es en su caso necesario, trabajar con sobrepresión, para alcanzar una temperatura de reacción dentro del campo indicado. Por otra parte puede ser ventajoso al utilizar reaccionantes de muy alto punto de ebullición, facilitar la eliminación del alcohol desprendido por establecimiento de vacío. Cuando se utilizan ésteres de alcoholes más altos como material de partida, se debe intercalar en su caso, para la eliminación del alcohol desprendido, del fenol, una columna eficaz.

Como catalizadores de transesterificación se pueden emplear las sustancias ácidas o alcalinas conocidas como tales, como por ejemplo ácidos polifosfóricos, fosfatos alcalinos ácidos, hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, aminas terciarias, etc. Como especialmente ventajosas están indicados el titanato de butilo y las sales de ácidos grasos de los metales del segundo grupo del sistema periódico, por ejemplo estearato cálcico o la sal de cinc de los ácidos grasos de las cabezas de destilación del aceite de coco. También son muy activos los compuestos de estaño, especialmente las sales de ácidos grasos, por ejemplo el estearato de estaño, que se disuelven completamente en las mezclas de



reacción. Ventajosamente se utilizan también, como catalizadores para la transesterificación, compuestos de antimonio, especialmente trióxido de antimonio, ya que éste proporciona productos de reacción especialmente claros.

5 El componente fenólico se introduce al menos en una cantidad equivalente, referida a cada grupo de éster alcohólico a hacer reaccionar, de los ácidos carboxílicos a utilizar según el invento. A menudo es ventajoso, utilizar hasta 6 moles del fenol por cada equivalente de éster
10 alcohólico, para acelerar la reacción. Se puede eliminar fácilmente el exceso, al terminar la reacción, por destilación, en su caso en vacío. Al utilizar los ésteres de alcohol de ácidos di-y, policarboxílicos aromáticos se puede conducir la reacción de tal forma, que resultan como productos
15 principales ésteres aril-alcohólicos mezclados, que se pueden separar, sin dificultad por destilación o cristalización de los ésteres diarílicos formados y de los materiales de partida eventualmente no reaccionados, por causa de los puntos de ebullición y propiedades de solubilidad
20 diferentes.

Para la preparación de los ésteres alcohil-arílicos mezclados se introducen, o únicamente tantos equivalentes del componente fenólico como grupos de éster alcohólico del éster alcohólico del ácido policarboxílico deban
25 de reaccionar o, cuando se trabaja con un exceso de componente fenólico, se para antes la reacción después del desprendimiento de la cantidad de alcohol calculada previamente para la formación del éster mixto.

30 Los ésteres arílicos de ácidos carboxílicos carbocíclicos poseen significación técnica como plastificantes

302721



y como productos intermedios para síntesis orgánicas. Especialmente los ésteres diarílicos de ácidos dicarboxílicos son etapas intermedias valiosas para productos de policondensación.

5 Ejemplo 1: Se calientan, bajo agitación en un
matraz equipado con columna de fraccionamiento, 450 partes
en peso de éster etílico del ácido benzóico (3 moles) con
282 partes en peso de fenol (3 moles) en presencia de 2,5
partes en peso de titanato de butilo como catalizador (0,55%
10 referido al éster empleado). Durante la transesterificación
se hace pasar a través del aparato una lenta corriente de
nitrógeno. La temperatura de reacción asciende a entre 200
y 230°C. Se añade en porciones el fenol de tal forma, que,
al destilar bajo reflujo, la temperatura del pié de la co-
15 lumna no baje de 200°C. Después de 25 horas se condensan
en la cabeza 161 ml. de un destilado con un contenido en
etanol de aproximadamente 90%. Después de separar por des-
tilación una cabeza entre 78 y 160°C. a 11 torr, cuya ca-
beza contiene el fenol y 82,5 partes en peso de éster etí-
20 lico de ácido benzóico no reaccionado, siguen, a 163°C y
9 torr, 480 partes en peso del éster fenílico del ácido
benzóico. El punto de fusión del éster asciende a 70,5 a
71°C; el índice de saponificación de 283 (calculado 283).
El rendimiento supone el 99%, referido al éster etílico
25 reaccionado, o el 81%, referido al ester empleado.

Ejemplo 2: Se transesterifican, como en el ejem-
plo 1, 328 partes en peso (2 moles) del éster isopropíli-
co del ácido benzóico con 188 partes en peso (2 moles)
de fenol y 3,3 partes en peso de estearato de estaño como
30 catalizador. La temperatura del matraz asciende a 200 a 240°C.

302721



Después de separar por destilación 126 partes en volumen de isopropanol, correspondientes al 93% de la cantidad calculada, se destila la carga en vacío. Primeramente destilan a 160°C. y 13 torr, 15 partes en peso de éster isopropílico de ácido benzóico no reaccionado y después a 165-168°C y 12 Torr, 370 partes en peso del éster fenílico del ácido benzóico. El éster funde entre 70,5 y 71°C. El índice de acidez es de 0,7, el índice de saponificación de 283,5 (calculado 283). El rendimiento supone el 98%, referido al éster isopropílico del ácido benzóico reaccionado; el grado de reacción el 93,5%.

Ejemplo 3: Se transesterifican, con agitación en un matraz equipado con una columna de fraccionamiento, 576 partes en peso de éster butílico del ácido p-tolúico (3 moles) con 282 partes en peso (3 moles) de fenol en presencia de 5,76 partes en peso de una mezcla de pesos iguales de estearato de estaño y estearato de cinc como catalizador, mientras se hace pasar a través del aparato una lenta corriente de nitrógeno. Durante la transesterificación la temperatura asciende a entre 233 y 238°C.

El fenol se introduce en porciones, de tal forma que la temperatura del matraz no descienda a 233°C. El butanol desprendido se separa por destilación en la cabeza de la columna a temperaturas hasta de 117°C, como máximo. Después de separar por destilación el fenol y el éster butílico del ácido p-tolúico (184,5 partes en peso) no reaccionados, salen, a 169°C y 8 torr, 413,4 partes en peso del éster fenílico del ácido p-tolúico. Recristalizado a partir de alcohol, el éster funde a 75°C. El índice de acidez es de 0,3, el índice de saponificación 268 (calculado 265).

302721



El rendimiento en éster fenílico del ácido p-toluoico supone el 96%, referido al éster butílico reaccionado.

Ejemplo 4: Se calientan, en 18 horas, hasta la temperatura de reflujo, 743 partes en peso de tereftalato dibutílico (s,68 moles) con 250 partes en peso de fenol con adición de 3,7 partes en peso de trióxido de antimonio, mientras que el butanol desprendido se separa en la cabeza de la columna, a 117°C como máximo. En el tratamiento por destilación salen primeramente, hasta 194°C a un torr, 26 partes en peso de fenol y 206,5 partes en peso de tereftalato de dibutilo no reaccionado. Entonces, entre 194 y 207°C y 1 a 1,5 torr, destilan 388 partes en peso de tereftalato butilfenílico, correspondiente al 67,5%, referido al éster dibutílico reaccionado; índice de saponificación 374 (calculado 376). Como residuo de destilación quedan 169,5 partes en peso de tereftalato difenílico bruto, correspondientes al 27,6%, referida al éster dibutílico reaccionado. El tereftalato dibutílico y el difenílico se pueden añadir de nuevo a otra carga.

Ejemplo 5: Se transesterifican, como se ha descrito en el ejemplo 1, a temperaturas de reacción entre 200 y 219°C con separación por destilación del propanol, 390 partes en peso del éster propílico del ácido hexahidro-p-toluoico (2,12 moles) con 235 partes en peso de fenol (2,5 moles) y 3,9 partes en peso de estearato de estaño como catalizador. Después de 40 horas se destila en vacío la carga. Después de una cabeza hasta 125°C a 8 torr, que contiene 163 partes en peso de éster propílico no reaccionado, salen, entre 150 y 151,5°C. y 8 torr, 252,5 partes en peso de éster fenílico del ácido hexahidro-p-toluoico. El índice de acidez del éster es de 1,1, el índice de saponificación de 260 (calculado 257) El

1 AGO



rendimiento supone el 94%, referido al ester propílico reaccionado,

Ejemplo 6: Se transesterifican, durante 20 horas con separación continua por destilación a través de una columna del butanol liberado, 284 partes en peso de éster butílico del ácido p-toluoico (1 mol) con 270 partes en peso (2,5 moles) de m-cresol con adición de 1.9 partes en peso de trióxido de antimonio como catalizador, elevándose la temperatura de reacción desde 210°C inicialmente, gradualmente hasta 240°C y se separan por destilación 128 partes en peso de butanol. Esto corresponde a un grado de reacción del 86% de la teoría. En el tratamiento destilativo de la mezcla de reacción se obtiene después de la separación por destilación del m-cresol en exceso y del éster butílico del ácido p-toluoico no reaccionado, que se vuelve a llevar de retorno a una nueva carga de reacción, entre 196 y 198°:6 a 18 torr, 370 partes en peso de ester m-cresílico del ácido p-toluoico con un índice de saponificación de 250 (calculado 249) y un punto de fusión de 62 a 63°C. El rendimiento supone el 95% del teórico, referido al ester butílico del ácido p-toluoico reaccionado.

Ejemplo 7: Se transesterifican, durante 22 horas, como en los ejemplos anteriores, 417 partes en peso de éster dibutílico de ácido isoftálico (1,5 moles) y 324 partes en peso de m-cresol (3 moles) con adición de 2,1 partes en peso de trióxido de antimonio, elevándose la temperatura de reacción desde 212 hasta 250°C y separándose por destilación 143 partes en peso de butanol. En el tratamiento destilativo salen primeramente 106 partes en peso de m-cresol y 85 partes en peso de isoftalato dibutílico no reaccionado. Entonces des-



tilan, entre 255 y 280°C a 10 torr, 157 partes en peso de ester butil-m-cresílico del ácido isoftálico, como un aceite viscoso incoloro con índice de saponificación de 362 (calculado 360). El éster di-m-cresílico del ácido isoftálico
5 bruto que permanece en el residuo se puede devolver una nueva carga.

Ejemplo 8: Se transesterifican, tal como se ha descrito en los anteriores ejemplos, 556 partes en peso (2 moles) de éster dibutílico del ácido tereftálico y 216 partes en peso (2 moles) de m-cresol con adición de 0,4 partes
10 en peso de trióxido de antimonio, elevándose la temperatura de reacción desde 240 a 290°C, y durante 18 horas se separan por destilación 95 partes en peso de butanol. En el tratamiento destilativo se obtienen, después de una cabeza de 271 partes en peso de una mezcla de m-cresol no reaccionado y ester
15 dibutílico del ácido tereftálico a una temperatura de cabeza de 240 a 255°C a 10 mm, 177 partes en peso de ester butil-m-cresílico del ácido tereftálico como aceite viscoso incoloro con un índice de saponificación de 362,5 (calculado 360).
20 El ester di-m-cresílico del ácido tereftálico bruto que permanece como residuo se devuelve con las cabezas a una nueva carga.

Ejemplo 9: Se transesterifican, como en los anteriores ejemplos, 556 partes en peso (2 moles) de éster dibutílico del ácido tereftálico y 244 partes en peso (2 moles)
25 de 3,5-dimetilfenol con adición de 1,4 partes en peso de trióxido de antimonio, elevándose la temperatura de reacción en 18 horas desde 240 hasta 285°C, y se separan por destilación 98 partes en peso de butanol. Con el tratamiento se
30 obtienen primeramente 286 partes en peso de una mezcla de xi-

302721



lenol no reaccionado y ester dibutílico de ácido tereftálico. Seguidamente destilan, entre 260 y 270°C a 10 torr, 237 partes en peso de éster butil-3,5-dimetil-fenílico del ácido tereftálico como un aceite viscoso con un índice de saponificación de 346 (calculado 345). El éster di-3,5-dimetilfenílico del ácido tereftálico bruto que permanece como residuo, se devuelve con las cabezas a una nueva carga de reacción.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana con fecha 3 de agosto de 1.963 bajo el nº C. 30.616 IVb/12qu. se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento para la preparación de ésteres arílicos de ácidos carbocíclicos mono-o policarboxílicos, cuyos grupos carboxilo no están en posiciones contiguas, caracterizado, por que se calientan a temperaturas por encima de 160°C, los ésteres de éstos ácidos y de alcoholes con 2 a 6 átomos de carbono, en presencia de catalizadores de transesterificación, con cantidades al menos equivalentes de fenoles monovalente y/o de fenoles o naftoles substituidos por grupos alcoholilo y/o aralcoholilo, y se elimina continuamente de la mezcla de reacción el alcohol desprendido.

302721



2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se lleva a cabo la transesterificación desde 190 a 260°C.

5 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que como catalizadores de transesterificación, se añaden sales de ácidos grasos de los metales del segundo grupo del sistema periódico o de estaño, especialmente estearato de estaño, o compuestos de antimonio, especialmente trióxido de antimonio.

10 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, por que para la obtención de ésteres de alcohol-arílicos mixtos a partir de ésteres alcohólicos de ácidos di- o policarboxílicos, se emplean por cada grupo ester-alcohólico o substituir, 1 a 2 moles del componente fenólico, y después de la separación desde la mezcla de reacción de aproximadamente la cantidad de alcohol calculada, se aisla el éster alcohol-arílico mixto por destilación o cristalización.

15 20 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la transesterificación se lleva a cabo bajo presión o bajo vacío.

25 6.- Un procedimiento para la preparación de ésteres arílicos de ácidos carbocíclicos mono- o policarboxílicos.

302721

1 AGO.



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

La presente memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 AGO. 1964

P.A.

Alberto de Elizaburo
Por Poderes

3° 2721