

3 02 722

1 AGO. 1964

P - 26.595

(1.105)



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

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES ARILII
COS PUROS DE ACIDOS DI-O POLICARBOXILICOS"

5 Se ha propuesto ya preparar esteres arilicos de
acidos mono- o policarboxilicos carbociclicos, aromati-
cos, aliciclicos o alifatifaticos, de manera tal, que
se calientan a temperaturas por encima de 160°C., los
esteres metilicos de estos acidos con fenoles monova-
lentes en presencia de catalizadores de transesterifica-
ción y se elimina continuamente de la mezcla de reacción
el alcohol metilico desprendido. Sin embargo la completa



5 transesterificación de todos los grupos ester en los
ácidos di- o policarboxílicos en esteres arílicos tar
da mucho tiempo e incluso despues de largos periodos de
reacción las cargas de reacción contienen, juntamente
10 con los esteres poliarílicos deseados, todavia cantida-
des mas o menos grandes de esteres metil-arílicos mix-
tos, de manera que para la obtención de los esteres di-
o poliarílicos puros es necesaria todavia una destilación
o cristalización fraccionada de los productos de reac-
ción.

15 Se encontró ahora que se pueden obtener fácilmente
esteres arílicos puros de ácidos di- o policarboxíli-
cos: si se calientan, a temperaturas por encima de 160°C.,
los esteres alcohílicos de alcanoles con 1 a 6 átomos de
20 carbono y de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos,
alíciclicos o aromáticos, especialmente los ácidos iso-
y tereftálico-excluidos los ácidos aromáticos con gru-
pos carboxílico en posición orto-, con cantidades al me-
nos equivalentes de fenoles y/o naftoles monovalentes
25 y/o de fenoles o naftoles substituidos con grupos alcohí-
lo y/o grupos aralcohilo en presencia de catalizadores de
transesterificación, con separación lo más rápida posi-
ble del alcohol liberado, y después del desprendimiento
de aproximadamente el 50 al 75% de la cantidad calcula-
da de alcohol se añade una cantidad, de un anhídrido de
30 ácido graso inferior, al menos equivalente a los grupos
esteralcohílicos presentes todavia en la mezcla de reac-
ción y se lleva a fin la reacción con eliminación lo más
rápida posible del ester alcohílico formado de los áci-
dos grasos inferiores.

1 AGO



Se pueden emplear como catalizadores de transesterificación las sustancias ácidas o alcalinas conocidas como tales, por ejemplo ácidos polifosforicos, fosfatos ácidos alcalinos, ácidos toluolsulfonicos, hidroxidos alcalinos o alcalinoterreos aminas terciarias, etc. Como especialmente ventajosos estan indicados los compuestos de antimonio, magnesio o aluminio metalicos, compuestos de estaño, por ejemplo estearato de estaño, y esterres del ácido titanico, por ejemplo titanato de butilo, o combinaciones de estas sustancias. La cantidad a añadir oscila entre 0,1 y 5,0%, referida al ester alcohilico empleado. Para la preparación de los tere-
isofталatos diarilicos se ha mostrado como catalizador especialmente ventajoso una combinación de magnesio, estearato de estaño y titanato de butilo.

Como materiales de partida para el procedimiento de acuerdo con el invento sirven los esterres alcohilicos inferiores, de 1 a 6 átomos de carbono, de los ácidos di- y policarboxilicos alifaticos, aliciclicos o aromáticos, con excepción de los ácidos aromaticos con grupos carboxilo en posición orto, por ejemplo los esterres metilico, etilico, propilico, butilico, amilico o hexilico de los ácidos oxalico, succinico, sebacico, hexahidrotereftalico, isofталico, tereftalico, clorotereftalico, diclorotereftalico, ácidos difenildicarboxilicos, ácidos difenilmetandicarboxilicos, benzofenondicarboxilicos, trimesinico, naftalindicarboxilicos, etc.

Como componentes fenolicos en el sentido del invento hay que nombrar los fenoles o naftoles monovalentes, por ejemplo fenol, cresoles o xilenoles isomeros, butil-

302722



fenoles, octilfenoles, bencilfenoles, betanaftol, etc.

En lugar de los fenoles puros se pueden utilizar también mezclas técnicas de isómeros. Entonces se obtienen este-
res arílicos mixtos, que son interesantes para diversos
objetivos de uso por su bajo punto de fusión.

5

Especialmente ventajoso es el procedimiento para la preparación de los ésteres arílicos de los ácidos iso-y tereftálicos.

Generalmente se introduce, por cada grupo esteral
cohilico a hacer reaccionar, un mol de fenol, siendo a
menudo ventajoso, para alcanzar una reacción más rápida
y completa, utilizar un ligero exceso, hasta del 25%, so
bre la cantidad de fenol calculada.

10

Primeramente la reacción se desarrolla preferible
mente a una temperatura de 180 a 250°C. aproximadamente
debiendo ser eliminado de la mezcla de reacción, lo más
rápidamente posible, el alcohol liberado. Cuando lo per
mite la estabilidad térmica de los reaccionantes, la tem
peratura de reacción puede ser todavía mayor. Por deba-
jo de 160°C, la reacción transcurre incommensurablemen-
te despacio. La reacción se desarrolla generalmente a
la presión atmosférica. Cuando se emplean como material
de partida ésteres de ácidos carboxílicos de bajo punto
de ebullición, es en su caso necesario trabajar con so-
brepresión, para alcanzar una temperatura de reacción
dentro del campo indicado. Por otra parte puede ser tam
bién ventajoso, al utilizar componentes de reacción de
muy alto punto de ebullición, favorecer la eliminación
del alcohol desprendido por establecimiento de vacío.

15

20

25

30

Cuando la velocidad de reacción disminuye, después

302722



des desprendimiento del 50 al 75% de la cantidad de alcohol calculada, se añade una cantidad, a determinar por calculo de un anhídrido de ácido graso inferior, que es suficiente para transformar en ester arílico al menos una cantidad de fenol necesaria estequiométricamente para la reacción cuantitativa de los grupos de ester alcohílico todavía presentes.

Como anhídridos de ácido graso inferior se consideran por ejemplo el anhídrido acético, el anhídrido propiónico o el anhídrido butírico. Se utiliza preferiblemente el anhídrido acético. Antes de la adición del anhídrido de ácido graso se enfría la mezcla de reacción hasta que el anhídrido pueda reaccionar con el fenol todavía presente con formación del ester arílico del ácido graso, y se separan, por destilación de la mezcla de reacción, solamente ácidos grasos inferiores. Subsiguientemente se eleva la temperatura de reacción para que se separen por destilación de la mezcla de reacción los ácidos grasos inferiores y sus ésteres alcohólicos, mientras que el ester arílico del ácido graso fluye de retorno a la mezcla de reacción. Cuando se ha terminado el desprendimiento del ácido carboxílico inferior y de su ester alcohílico, se separa por destilación de los ácidos grasos inferiores el ester arílico en exceso. Como residuo se obtiene el ester arílico unitario de los ácidos di- o policarboxílicos, que se puede llevar al grado de pureza deseado por destilación o por cristalización.

Los ésteres arílicos de los ácidos di- y policarboxílicos poseen significación técnica como plastificantes y como productos intermedios para síntesis orgánicas.



Especialmente son etapas intermedias valiosas para productos de policondensación.

Ejemplo 1:

5 Se calientan, con agitación, en un matraz equipado de columna de fraccionamiento, 388 partes en peso de tereftalato dimetilico (dos moles) y 94 partes en peso de fenol (1 mol) con adición de una mezcla de dos partes de cada uno en peso de magnesio, estearato de estaño y
10 titanato de butilo, como catalizador, mientras se hace pasar a través del aparato una corriente lenta de nitrógeno. En el momento en que la mezcla de reacción ha alcanzado una temperatura de 232°C y tiene lugar un vivo desprendimiento de metanol, se añaden, en porciones, otras
15 282 partes en peso de fenol a través de un embudo de goteo caldeado, ascendiendo la temperatura en el reactor a 230 a 250°C. Después de 6 horas se desprenden 114 partes en volumen de metanol, correspondientes al 71% de la cantidad calculada. Después del enfriamiento del contenido del matraz hasta 180°C, se añaden subsiguientemente
20 gota a gota en el espacio de una media hora, otras 47 partes en peso de fenol (0,5 moles) y 153 partes en peso de anhídrido acético (1,5 moles). Con un constante aumento de la temperatura del pie de la columna hasta por encima de 275°C., destilan 199,5 partes en peso de una mezcla de ácido acético y acetato metílico, durante una hora y media. El fenol y el acetato fenílico no reaccionados se separan por destilación y se pueden llevar de retorno a una nueva carga. El tereftalato difenílico bruto
25 remanente se purifica por recristalización a partir de
30

302722



5 xilol con adición de carbón activo y tierra de blanqueo. Se obtienen 598 partes en peso de tereftalato difenilico puro en forma de hojuelas incoloras y brillantes de un punto de fusión de 198, 5°C. Índice de saponificación = 353 (calculado 353). El rendimiento corresponde al 94% del teorico.

Ejemplo 2:

10 Se hacen reaccionar, como en el ejemplo 1, 388 partes en peso de isoftalato dimetilico (dos moles) y 94 partes en peso de fenol (1 mol) después de la adición de una mezcla de 4 partes en peso de titanato de butilo, dos partes en peso de magnesio y una parte en peso de estearato de estaño, como catalizador. Mientras se separa por
15 destilación metanol en la cabecera de la columna de fraccionamiento, se añaden gota a gota, a una temperatura del matraz entre 220 y 236°C, otras 329 partes en peso de fenol (3,5 moles). Después de 6 horas se desprenden 108 partes en volumen de metanol, correspondientes al
20 67% de la cantidad calculada. Después del enfriamiento del contenido del matraz hasta 180°C, se añaden subsiguientemente dentro de 20 minutos 184 partes en peso de anhídrido acetico (1,8 moles). Con un constante aumento de la temperatura de reacción hasta por encima de 260°C
25 se separan por destilación, dentro de 80 minutos, 223 partes en peso de un destilado, que consiste esencialmente en ácido acetico y acetato metilico. Subsiguientemente se destila en vacio el producto de reacción. Primeramente pasan a 96-122°C y 21 torr, 62 partes en peso
30 de acetato fenilico. Entonces destilan, a 228°C y 0,6

1 AG



torr, 586 partes en peso de isoftalato difenilico, correspondientes al 92% de la teoria. El punto de fusión después de recristalización a partir de xilol queda en 137°C.; indice de saponificación = 353 (calculado 353).

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 10 de Agosto de 1.963, bajo el número C 30.667 IVb/12qu, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

20 1.- Un procedimiento para la preparación de esterres arilicos puros de ácidos di- o policarboxilicos, caracterizado, por que se calientan, a temperaturas por encima de 160°C., esterres alcohilicos de alcanoles con 1 a 6 atomos de carbono y de ácidos di-o policarboxilicos alifaticos, aliciclicos o aromaticos, especialmente los
25 ácidos iso-y tereftalicos- excluidos los ácidos aromaticos con grupos carboxilo en posición orto-, con cantidades al menos equivalentes de fenoles y/o naftoles monovalentes y/o de fenoles o naftoles substituidos con grupos alcohilo y/o con grupos aralcohilo en presencia de
30 catalizadores de transesterificación, con eliminación lo

302722



1 AG

5 mas rápida posible del alcohol liberado, y por que después del desprendimiento de aproximadamente el 50 a 75% de la cantidad calculada de alcohol se añade una cantidad de un anhídrido de ácido graso inferior, al menos equivalente a los grupos esteralcoholicos todavía presentes en la mezcla de reacción, y se lleva a fin la reacción con eliminación lo mas rápida posible del ester alcoholico formado de los ácidos grasos inferiores.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, por que se utilizan como catalizadores de transesterificación compuestos de antimonio, y/o magnesio o aluminio metalicos, y/o compuestos de estaño, y/o esterres de ácido titanico, en una cantidad preferiblemente entre 0,1 y 5,0%, referida al ester de ácido carboxilico a hacer reaccionar.

15 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado, por que se utilizan como material de partida como esterres alcoholicos de los ácidos di- o poli carboxilicos, los esterres metilicos.

20 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, por que, como anhídrido de ácido graso inferior, se utiliza anhídrido acetico.

25 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado, por que se transesterifica, entre 190 y 250°C, los esterres metilicos de los ácidos iso- o tereftalicos con cantidades al menos equivalentes de fenoles y/o naftoles monovalentes y/o de fenoles o naftoles substituidos con grupos alcohol y/o grupos aralcohol, en presencia de una mezcla de magnesio, estearato de estaño y titanato de butilo como catalizador, hasta la sepa

30

302722

1 AGO



5 ración de aproximadamente el 50 a 75% de la cantidad de metanol calculada, eliminándose el metanol de la mezcla de reacción lo mas rápidamente posible, y por que subsiguientemente, por adición de una cantidad de anhídrido acetico al menos equivalente a los grupos estermetilicos todavia presentes en la mezcla de reacción, se lleva a fin la reacción.

6.- Un procedimiento para la preparación de esteres arilicos puros de acidos di-o policarboxilicos.

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

La presente Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 1 AGO. 1964

P. A.

Alberto de Ezabura
Por Poder

302722

IAS/ *mm*