

15.416
EX-I-II



Nº 330.514

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

MONTecatini EDISON, S.p.A

entidad italiana, con domicilio en Foro Bonaparte 31, Milán, Italia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES FOLIEBORICOS"

=====

Inventor: Giovanni Cuneo

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº 18249/65 de fecha 11 Agosto 1965.



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres polibóricos, y más particularmente se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres orgánicos de los ácidos bóricos en los cuales la relación entre el número de átomos de boro y el número de grupos OR (en donde R puede ser un radical alquilo que contenga de 2 a 6 átomos de carbono o un radical fenilo o fenilsustituído), es igual o mayor que 1. - - - - -

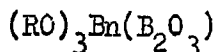
10. Según la técnica conocida, dichos compuestos se preparan por disolución de anhídrido bórico, en cantidades apropiadas, en alquil ésteres de ácidos de boro, tales como ácido ortobórico o ácido metabórico. Para ello se opera a unas temperaturas más bien elevadas y el calentamiento de la mezcla de reacción se realiza durante tiempos muy largos, de
15. tal modo que en algunos casos se precisan incluso semanas.-

20. A fin de acelerar la velocidad de formación de tales compuestos se ha sugerido también realizar la reacción entre el anhídrido bórico y los alquilboratos en presencia de alcoholes; operando de este modo se alcanzaba una considerable reducción de la temperatura de reacción, pero también en estos casos el tiempo de reacción permanecía a niveles más bien elevados. - - - - -



Así, es objeto de esta invención el proporcionar un procedimiento para la preparación de ésteres polibóricos que esté libre de las desventajas e inconvenientes mencionados anteriormente. - - - - -

5. De hecho se ha hallado ahora sorprendentemente que, según esta invención, pueden prepararse compuestos que contengan boro, carbono, hidrógeno y oxígeno, por la fórmula estructural siguiente: - - - - -



10. en la cual R es un radical alquilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono o un radical fenilo o fenilsustituído, y n es un número igual o superior a 1, pero preferentemente inferior a 2, preparándose por medio de un procedimiento que prevé la suspensión de un ácido de boro en un líquido orgánico inerte, el calentamiento de dicha suspensión entre 80° y 220°C, a fin de obtener una deshidratación apropiada del mismo ácido, la esterificación entre 80° y 220°C de dicho ácido convenientemente deshidratado con un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH, preferentemente en presencia de un arrastrante azeotrópico del agua de eliminación que se formará durante la reacción de esterificación, por medio de la formación de un azeótropo binario (o eventualmente ternario) entre el arrastrante azeotrópico y el agua (y eventualmente dicho compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH), de modo que se elimine el agua del sistema de reacción, por lo que se obtiene el desplazamiento del equilibrio de reacción en una dirección favorable a la formación
- 15.
- 20.
- 25.



de los ésteres polibóricos. - - - - -

5. Operando así, cuando tiene lugar la reacción de esterificación, los ácidos de boro pasan gradualmente a solución como ésteres polibóricos. Eliminando el líquido orgánico por medio de destilación al vacío, a una temperatura que no provocará ya descomposición del éster polibórico, este último puede obtenerse en estado puro. - - - - -

10. Muchas son las ventajas que se derivan del procedimiento según esta invención; sobre todo, la posibilidad de utilizar exclusivamente como fuente de boro, en vez de anhídrido bórico, compuestos menos caros y más fácilmente manejables que este último, como lo son precisamente los ácidos oxigenados del boro. En segundo lugar, operando de este modo, es posible preparar los ésteres polibóricos según un procedimiento por etapas, contrariamente al conocido por la técnica anterior, según el cual era necesario, hasta ahora, preparar primero el éster orgánico del ácido bórico y luego mezclarlo con el anhídrido bórico. - - - - -

15. En el procedimiento según esta invención, puede utilizarse como única fuente de boro el ácido bórico, H_3BO_3 , y los ácidos derivados de éste por deshidratación parcial, tales como por ejemplo el ácido metabórico, HBO_2 , o el ácido tetrabórico, $H_2B_4O_7$. - - - - -

20. La cantidad de ácido a esterificar determina a su vez la cantidad de compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH a utilizar como medio esterificante, en tanto que el exceso de tal compuesto, que sirve para la formación de un azeótropo, puede descomponerse subsiguientemente.

25.



te según las técnicas más comunes en uso en los procedimientos industriales para la concentración de los alcoholes alifáticos y particularmente de alcohol etílico. - - - - -

5. El líquido orgánico a utilizar como medio de suspensión para el ácido bórico, en la primera parte del procedimiento según la presente invención, durante la que tiene lugar la deshidratación a ácido polibórico, puede elegirse de una amplia gama de compuestos. - - - - -

10. De hecho, pueden utilizarse todos aquellos compuestos orgánicos que tengan un punto de ebullición a presión normal superior de 110°C , y que no interaccionen con el ácido bórico ni con el compuesto esterificante. - - - - -

15. Para fines únicamente de ejemplo pueden citarse las sustancias siguientes: dietilbenceno, xileno, etilbenceno, p-cimeno, dipenteno, n-nonano, n-decano, decalino, etilpropilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, (n-butil, isobutil y terciaributilbenceno), ciclohexanona, monoclorobenceno, diclorobenceno, clorotoluenos, cloruro de bencilo y similares. - - - - -

20. La cantidad de líquido orgánico a utilizar con respecto al ácido bórico no es crítica; sin embargo se prefiere operar en presencia de un exceso de líquido orgánico con respecto al necesario para la formación de una dispersión con ácido bórico. - - - - -

25. En el procedimiento según esta invención, la duración y la temperatura a las que se conduce esta primera fa-



se de aquél, dependen del tipo de ácido bórico y de líquido orgánico utilizados así como del grado de deshidratación que se desea alcanzar. - - - - -

5. En el procedimiento según esta invención, el compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH y que por reacción con el ácido polibórico (ácido bórico deshidratado) conduce a poliborato (el éster del ácido polibórico) puede elegirse de una amplia gama de compuestos. - - - - -

10. Se han alcanzado resultados particularmente favorables con los alcoholes alifáticos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y con los fenoles tanto simples como sustituidos. - - - - -

15. En el procedimiento según esta invención, la cantidad de compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH a utilizar con respecto al ácido bórico de partida no es crítica; de hecho, esta cantidad depende de varios factores, los más importantes de los cuales son: - - - - -

- 1) El grado de esterificación al que se desea llevar el ácido polibórico,
20. 2) La cantidad de compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH necesaria para la formación del azeótropo por el que se saca del equilibrio el agua formada durante la esterificación,
25. 3) La cantidad de compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH necesaria para garan-



tizar una velocidad suficientemente alta en todas las etapas del procedimiento. - - - - -

5. En cualquier caso, se prefiere operar, según esta invención, con cantidades de compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH en exceso con respecto al ácido polibórico, una vez se ha fijado el grado de esterificación deseado. - - - - -

10. Se han obtenido resultados particularmente satisfactorios añadiendo gradualmente la cantidad prefijada de compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH, de forma que se eviten las variaciones temporales de la temperatura de esterificación. - - - - -

15. En el procedimiento según la invención la temperatura y la duración de la reacción de esterificación variarán según el tipo de alcohol y de ácido polibórico utilizados y según el grado de esterificación que se desea alcanzar. - -

20. Como se ha mencionado anteriormente, la reacción de esterificación del ácido polibórico a poliborato se realiza preferentemente en presencia de una substancia que tiene la función de arrastrante azeotrópico; esto es, esta substancia debe ser capaz de formar un azeótropo con el agua que se produce durante la esterificación, y por ello debe permitir la eliminación de dicha agua del medio de reacción; dicho arrastrante azeotrópico debe ser eventualmente capaz de formar un azeótropo con el compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH, de modo que permita también la eliminación, del medio de reacción, del compuesto orgánico no reaccionado

25.



que contiene por lo menos un grupo OH. - - - - -

En este caso, a fin de tener una eliminación completa del compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH, es preferible operar en presencia de un exceso de arrastrante azeotrópico. - - - - -

5.

En el procedimiento según esta invención dicha sustancia con función de arrastrante azeotrópico puede elegirse de una amplia gama de compuestos. Sólo con fines puramente indicativos, pueden citarse las siguientes sustancias: benceno, xileno, diisobutileno, 1-octeno, el trímero y el tetramero de propileno, tolueno y otros compuestos similares bien conocidos por los entendidos en la materia. - - - - -

10.

Otras características de esta invención se harán aún más evidentes por medio de los ejemplos siguientes, que se dan también para hacer más patente la idea inventiva de esta invención. - - - - -

15.

EJEMPLO 1

Se introdujeron, en un matraz de cuatro cuellos y de una capacidad de tres litros, dotado de un agitador, un termómetro, un cilindro graduado de alimentación y una columna de rectificación, 247.36 g (4 mols) de ácido ortobórico, H_3BO_3 , y 800 g de dietilbenceno bruto (una mezcla de los tres isómeros) con un punto de ebullición de aproximadamente 183°C; entonces se agitó y calentó la mezcla de H_3BO_3 y de dietilbenceno. - - - - -

20.

25.

Tan pronto como la temperatura del contenido del



matraz fue superior a 100°C empezó a destilarse una mezcla constituida por agua y dietilbenceno; esta mezcla, por refrigeración a 25-30°C, se separó en dos fases: una fase acuosa, inferior, y una fase orgánica, superior, compuesta por dietilbenceno que podía recircularse al matraz de reacción. - - - - -

Al mismo tiempo, la temperatura del contenido del matraz se aumentó gradualmente hasta 190°C. Después de aproximadamente una hora desde el inicio del calentamiento, se destilaron 85 g de agua. - - - - -

Con tal modo de operar se obtuvo un ácido polibórico con una relación entre el número de átomos de boro y el número de grupos OH superior a 1 y que variaba entre 1 y 2. - - - - -

En este momento empezó la reacción de esterificación de los ácidos polibóricos así obtenidos, y con este fin, por medio del cilindro graduado, se dispuso en el matraz de reacción una mezcla de 500 g de benceno y de 300 g de alcohol etílico, suspendiéndose los ácidos polibóricos en dicho matraz y manteniendo la temperatura entre 80 y 140°C. El agua formada durante la reacción de esterificación se destiló en forma de un azeótropo ternario compuesto por agua-benceno-alcohol etílico. - - - - -

Después de aproximadamente tres horas de calentamiento, la reacción de esterificación estaba acabada y todo el ácido polibórico estaba disuelto en dietilbenceno en forma de poliborato de etilo. - - - - -



El exceso de alcohol etílico se eliminó como un a reótropro binario de benceno-alcohol etílico (punto de ebullición 68.24°C) y finalmente se eliminó también el exceso de benceno. Quedaron en el matraz de reacción 970 g de una solución de poliborato de etilo en dietilbenceno; esta solución contenía 4.43% en peso de boro y 11.07% en peso de grupos etoxi (OC₂H₅); es decir, con una relación molar B/OC₂H₅ de aproximadamente 1.6. - - - - -

Después de una destilación al vacío del dietilbenceno se obtuvo poliborato de etilo en forma de un líquido muy viscoso. - - - - -

EJEMPLO 2

Se operó en el mismo equipo descrito en el ejemplo precedente, trabajando siempre con las mismas cantidades de ácido ortobórico y de dietilbenceno. - - - - -

Sin embargo en este caso el calentamiento necesario para la deshidratación parcial del ácido ortobórico a ácido polibórico se realizó durante dos horas; se eliminaron así 89 g de agua como se ha indicado anteriormente. - - - - -

La suspensión así obtenida de ácido polibórico se esterificó por medio de la mezcla de alcohol etílico-benceno bajo las mismas condiciones del ejemplo anterior pero prolongando el calentamiento durante cuatro horas. - - - - -

Después de la eliminación del agua y del exceso del alcohol etílico, se obtuvieron 990 g de una solución de poliborato de etilo que contenía 4.33% en peso de boro y 13.5% en peso de grupos etoxi (OC₂H₅), es decir con una relación molar B/OC₂H₅ de aproximadamente 1.35. - - - - -



Después de una destilación al vacío del dietilbenceno, se obtuvo poliborato de etilo en forma de un líquido muy viscoso. - - - - -

EJEMPLO 3

5. Se operó en el mismo equipo descrito en el ejemplo 1, trabajando siempre con las mismas cantidades de ácido ortobórico y de dietilbenceno. - - - - -

10. Se añadieron 290 g de alcohol n-butilo, gota a gota, a la suspensión de ácido polibórico obtenido a su vez por calentamiento de la suspensión de ácido bórico, durante una hora y media, de éste último 88 g de agua. - - - - -

15. La temperatura del reactor se mantuvo entre 120 y 185°C, mientras que el agua formada durante la reacción se eliminó en forma de un azeótropo agua-alcohol n-butilo con un punto de ebullición de 92.7°C. - - - - -

Se obtuvieron 1,040 g de una solución de poliborato de butilo que contenía 4.22% en peso de boro, 16.34% en peso de grupos OC_4H_9 , es decir con una relación molar B/OC_4H_9 de aproximadamente 1.7. - - - - -

20. Después de una destilación al vacío del dietilbenceno, se obtuvo el poliborato de butilo en forma de un líquido muy viscoso. - - - - -

EJEMPLO 4

25. Se operó en el mismo equipo descrito en el ejemplo 1, utilizando siempre la misma cantidad de ácido bórico. En vez de dietilbenceno se utilizaron 660 g de decalino (con un



punto de ebullición de 186-193°C). - - - - -

Por destilación, se eliminaron 90 g de agua de la suspensión así obtenida.

5. El ácido polibórico se esterificó con 216 g de fenol, disuelto este último en 400 cc de tolueno. - - - - -

La temperatura del interior del reactor se mantuvo entre 165 y 185°C. - - - - -

En la parte superior de la columna de rectificación se colectaba el azeótropo tolueno-agua. - - - - -

10. Después de aproximadamente cinco horas de calentamiento, la reacción de esterificación estaba acabada y se obtuvo una solución de poliborato de fenilo que contenía 4.46% en peso de boro y 22.2% en peso de grupos OC_6H_5 (fenoxi), es decir con una relación molar B/OC_6H_5 de aproximadamente 1.73.

15. De esta solución, por refrigeración o por evaporación al vacío del solvente (decalino), se obtuvo poliborato de fenilo en forma de un sólido blanco. - - - - -

EJEMPLO 5

20. Se dispusieron en un recipiente de 50 litros de capacidad, dotado de un agitador centrífugo, un termómetro, un aparato para la carga de los reaccionantes y conectado a una columna de rectificación, 7 kg de ácido ortobórico y 20 kg de dietilbenceno. - - - - -

25. Después de cuatro horas de calentamiento a 190°C, se eliminaron 2.41 kg. de agua. - - - - -



Los ácidos polibóricos así obtenidos se esterificaron a una temperatura entre 80 y 150°C, utilizando una mezcla de 5 kg de alcohol etílico y 5 kg de benceno. -

5. Después de operar como se ha descrito anteriormente, al final de la reacción se obtuvo una solución de poliborato de etilo que contenía 4.1% en peso de boro y 12.2% en peso de grupos OC_2H_5 con una relación molar B/OC_2H_5 de aproximadamente 1.4. - - - - -

10. Después de una destilación al vacío del dietilbenceno, se obtuvo poliborato de etilo en forma de un líquido muy viscoso. - - - - -

15. Aunque esta invención se ha descrito en términos de realizaciones específicas que se han indicado con detalles particulares, debe sobreentenderse que se ha hecho sólo con fines ilustrativos y que la invención misma no está limitada necesariamente a estas realizaciones, en tanto pueden hacerse evidentes para los entendidos en la materia otras alternativas técnicas de trabajo sobre la base de la memoria. - - - - -

20. Por ello pueden realizarse modificaciones sin alterar el espíritu de la invención. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de ésteres polibóricos, que tengan la fórmula estructural general siguiente: $(RO)_3B.n (B_2O_3)$, en la cual R es un radical alquilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono o un radical fenilo o fenilsustituído, y n es un número igual o superior a 1, pero preferentemente inferior a 2, caracterizado porque se suspende un ácido de boro en un líquido orgánico inerte y dicha suspensión se calienta a temperaturas entre 80 y 220°C, a fin de deshidratar parcialmente dicho ácido de boro a ácidos polibóricos que luego se esterifican y transforman en ésteres polibóricos por tratamiento con un exceso de por lo menos un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH, eligiéndose dicho compuesto orgánico del grupo que comprende los alcoholes alifáticos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, los fenoles y los fenoles sustituidos, utilizándose preferentemente dichos compuestos orgánicos que contiene OH en presencia de un arrastrante azeotrópico capaz de eliminar de la mezcla de reacción toda el agua y dichos compuestos orgánicos que contienen OH, obteniéndose los ésteres polibóricos puros por eliminación de dicho líquido inerte orgánico por medio de destilación bajo vacío. - - - -

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES POLIBORICOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la



presente memoria que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 10 AGO. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonell

Por Poder
Firmado: J. Carbonell

dv.