

343096

PATENTE DE INVENCION

=====

Your File: FMC 5294.

343096



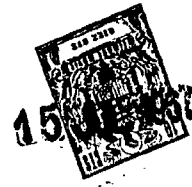
Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO SOLIDO PULVERU-
LENTO DE ADICION DE DOS REACTIVOS ORGANICOS"

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, N.Y. EE.UU. de A.

5. Existe un cierto número de reacciones de adición en la química orgánica, en las que un reactivo A puede hacerse reaccionar con un segundo reactivo B (o con varios reactivos, v.g., B y C) para producir un compuesto de adición AB sólido y en las que la reacción se realiza



- 2 -

343096

- en forma exotérmica. En algunos casos, la reacción se puede llevar a cabo en estado de fusión, porque la reacción tiene lugar a la temperatura de fusión del producto de una manera similar a como lo hace a temperaturas inferiores y, pese a las condiciones exotérmicas, se puede regular la reacción de los productos fundidos empleando técnicas normales de intercambio de calor. No obstante, muchas de esas reacciones no se pueden realizar en estado de fusión, porque a las temperaturas de fusión se verifican reacciones secundarias que reducen sensiblemente el rendimiento del producto deseado y contaminan el producto por lo que se hace necesaria una purificación con las consiguientes pérdidas de producción y elevación del costo de elaboración. Tales reacciones se suelen llevar a cabo bien en solución o en suspensión, en algún diluyente, de forma que la reacción se pueda realizar a temperaturas bajas, separándose el producto del vehículo diluyente y purificándose según sea necesario.
- 5.
- 10.
- 15.

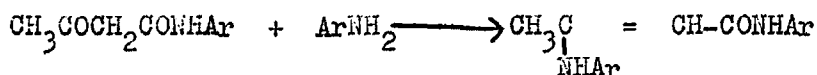
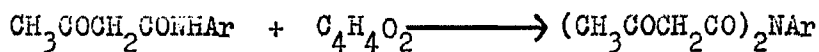
- Una de esas reacciones es la adición de aminas aromáticas a dicetena para producir acetoacetarilamidas (arilidas). Un método excepcionalmente satisfactorio para elaborar dichas arilidas en presencia de agua como diluyente, consiste en hacer reaccionar una arilamina o diamina, en las que el grupo amino se enlaza directamente con un núcleo carbocíclico aromático, en medio acuoso con dicetena, con agitación muy vigorosa a una temperatura de aproximadamente 0-50°C, añadiendo simultáneamente los dos reactivos en proporciones prácticamente estequiométricas a la velocidad en que reaccionan, para evitar cualquier acumulación sustancial de reactivos,
- 20.
- 25.
- 30.

343096



5. en presencia de una a diez partes en peso de agua por cada parte del total de los reactivos. Mediante esta técnica se obtienen rendimientos de, por lo menos, el 90% y generalmente de más del 95%, y los productos tienen la pureza suficiente para cumplir con las exigencias estrictas de la industria de tintes y colorantes, siendo los productos completamente solubles en líquido acuoso cáustico frío. Este procedimiento no solo da productos satisfactorios sino que los produce a un costo sensiblemente inferior al de todos los procedimientos empleados con anterioridad a este invento.
- 10.

Las reacciones que evitan la producción del material en ausencia de un diluyente, son las siguientes:

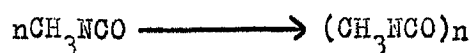
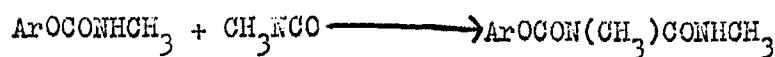
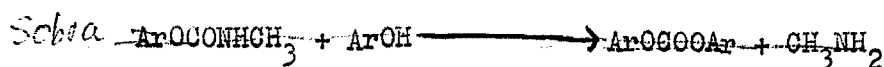


25. Una segunda reacción de adición de este tipo es la que tiene lugar entre fenoles o alcoholes e isocianatos para producir carbamatos. Cuando dichas reacciones se realizan en estado de fusión, por la reacción de un fenol, un catalizador y un isocianato de metilo, por ejemplo, se producen no solamente los carbamatos deseados sino también otros materiales; por ejemplo, pueden
30. ocurrir las reacciones siguientes:



- 4 -

343096



- Otros ejemplos de reacciones del mismo tipo son la producción de sales de amina sólidas, productos de adición de aldehído y cetona, como son los productos de adición de cianohidrina y bisulfito, la reacción de cetena con aminas, alcoholes y fenoles, la producción de mitad ésteres y mitad aminas a partir de anhídridos de ácidos polibásicos, las reacciones de isocianatos de alquilo y arilo con aminas para formar ureas y las reacciones de carbodiimidias con alcoholes y aminas para formar isoureas y guanidinas.
- 15.
- 20.

- Se han realizado reacciones en ausencia de diluyentes para elaborar productos finales sólidos en estado de fusión (v.g., polimerización en masa); y se ha propuesto producir polímeros en polvo, por ejemplo, llevando a cabo tales reacciones en equipo que mantenga el polímero desmenuzado, para que no haya necesidad de desmenuzar el producto final después de completarse la polimerización. Véase, por ejemplo, USP 3.254.053 del 31 de
- 25.
- 30.



- 5 -

343096

mayo de 1966. No obstante, el producto resultante de la reacción es esencialmente igual, químicamente, que el producto obtenido sin agitación.

5. Según el presente invento, llevamos a cabo reacciones exotérmicas de adición de material orgánico A con un segundo material orgánico B para producir AB, un sólido a temperaturas ambientes, con buenos rendimientos y en una forma pulverulenta, aceptable para usos industriales, haciendo reaccionar A con B en un recipiente de reacción, a temperaturas inferiores a las de fusión del producto y lo suficientemente bajas para evitar reacciones secundarias o parásitas indeseables, mientras se someten los reactivos y el producto a una agitación suficiente (preferiblemente con agitación mecánica intensiva de gran potencia) para mantener el producto en forma de partículas, eliminando calor para evitar la fusión del producto, añadiéndose los reactivos en las proporciones necesarias para evitar cualquier exceso sustancial de uno u otro reactivo, cuando ni uno ni otro reactivo es un material fácilmente volátil. Con mayor preferencia, la reacción se lleva a cabo en presencia de un exceso sustancial de producto como diluyente, por lo que se consigue más fácilmente la regulación de la temperatura.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Según se ha descrito anteriormente, el invento se refiere a reacciones de adición orgánicas exotérmicas que dan un producto final sólido y se realizan normalmente en presencia de diluyentes en lugar de hacerlo en estado de fusión, a causa de las reacciones secundarias indeseables que tienen lugar a las temperaturas de fusión del producto o a temperaturas superiores a éstas.
- 30.



- 6 -

343096

- tas. Se pueden citar como ejemplos de tales reacciones, mencionadas anteriormente en la introducción del invento; se ilustran más adelante en reacciones de fenoles e isocianatos para producir carbamatos y en la reacción de aminas aromáticas y dicetena para producir acetoacetarilidas.
- 5.

- Según nuestro invento, los reactivos se alimentan en una zona de reacción, agitada vigorosamente con polvo suficiente para mantener el producto de la reacción pulverizado. El producto sólido de la reacción actúa como diluyente del material y ayuda a evitar la acumulación de calor.
- 10.

- Lo que es aún más conveniente, la reacción se inicia con un resto de producto depositado en el mezclador para regular la temperatura de la reacción, aunque se puede prescindir de este resto de producto cuando el reactor disponga de suficiente refrigeración en las paredes y palas batidoras.
- 15.

- El procedimiento puede realizarse discontinuamente o de una forma continua. Cuando se realiza la técnica discontinua, se puede emplear cualquier mezclador de gran potencia intensiva como, por ejemplo, un mezclador de palas batidoras sigma horizontal, como es el mezclador Banbury. Se pone en marcha el mezclador y se llena con el producto suficiente para que la máquina trabaje el producto y lo envíe a un punto adyacente a las lumbresas de entrada de los reactivos. Los reactivos se alimentan en la máquina en la proporción conveniente, a una velocidad lo suficientemente lenta para evitar su acumulación en más de un 10%, de modo que, a medida que se
- 20.
- 25.
- 30.



343096

alimentan en la masa giratoria del producto final, se conviertan en ese producto final. Esta operación se continúa hasta que se llena el mezclador; después de esto, se descarga una parte del material y se vuelve a repetir el proceso de elaboración.

5.

Cuando el proceso de elaboración se realiza de una forma continua, se dispone una cubeta de reacción con puntos para alimentación en un extremo y una compuerta de descarga en el extremo opuesto; en la cubeta se hace funcionar un mezclador de gran potencia intensiva. La velocidad de alimentación se determina por la capacidad de enfriamiento del reactor y el tiempo de permanencia necesario para completar la reacción, teniendo presente la necesidad de mantener el porcentaje de carga sin reaccionar lo suficientemente bajo para mantener la masa con la consistencia suficiente para conservar una acción de mezclado apropiada.

10.

15.

Los reactivos pueden ser líquidos o sólidos y uno de ellos puede ser gaseoso, pero deben combinarse formando un sólido y se deberá mantener la masa densa, porque estos mezcladores de gran potencia no funcionan debidamente con mezclas que no tengan una gran consistencia. Por lo tanto, es conveniente llevar a cabo la reacción en presencia de un exceso sustancial de producto como diluyente, particularmente cuando las materias primas se hallan en estado líquido. Esto asegura que se disponga de una masa lo suficientemente densa para el buen funcionamiento del mezclador y para tener un control más eficaz de la acción exotérmica.

20.

25.

30.

En general, los productos se alimentan en



- 8 -

343096

- proporciones casi estequiométricas, preferiblemente con un ligero exceso de reactivo volátil, para activar la finalización de la reacción, eliminandose el exceso de reactivo del producto, simplemente por evaporación. Si ninguno de los reactivos se volatilizara fácilmente del producto, se usarían cantidades prácticamente estequiométricas de los materiales y se usaría el producto tal como sale del reactor.
- 5.

- Para la elaboración de arilidas, la dicetena deberá tener un 95% o más de pureza. La amina aromática puede ser una monoamina o una diamina y el grupo amino se enlaza directamente con el núcleo carbocíclico. La amina deberá tener cantidades pequeñas de impurezas de color; por ejemplo, cuando se trata de acetoacetarilamidas, cualquier amina que tenga un color APHA de 100 o menos resulta satisfactoria.
- 10.
- 15.

- Según se indicó anteriormente, las proporciones de alimentación habrán de ser las necesarias para mantener bajas las cantidades de materiales sin reaccionar con relación a las arilamidas elaboradas presentes en el reactor. Las proporciones de alimentación deberán ser tales, que no haya más de un 10% aproximadamente, en peso, de amina y dicetena, en el reactor, sin convertir. Los tiempos de permanencia necesarios para la finalización de la reacción a las temperaturas preferentes de 25-40°C son de unos 15 a unos 30 minutos.
- 20.
- 25.

- La reacción se realiza a una velocidad razonable a cualquier temperatura superior a los 0°C, pero deberá mantenerse por debajo de la temperatura de fusión del producto. No obstante, empleando un reactor
- 30.



343096

- continuo la masa podrá hallarse a temperaturas a las que se halle en estado líquido o semifluido en el punto de alimentación, donde se halla presente la máxima cantidad de material sin reaccionar, en el supuesto que se halle en estado sólido en el punto de descarga. La escala de temperaturas que se usa con mayor preferencia es la comprendida entre 25 y 40°C. Las presiones atmosféricas resultan apropiadas para el procedimiento del invento pero, como la dicetena es un material volátil, es generalmente conveniente llevar a cabo la reacción en un mezclador cerrado y dejar que se acumule la presión hasta la presión autogénica del vapor de dicetena a la temperatura de la reacción. Es evidente que se puede emplear una presión elevada por lo que la presión no es un factor restrictivo de este invento.
- 5.
- 10.
- 15.

Como es lógico, el tiempo para la reacción dependerá de los reactivos que se empleen para la elaboración de acetoacetarilamidas.

- Para elaborar carbamatos de arilo y alquilo según este invento, el compuesto hidroxilo empleado puede ser líquido o sólido. Los isocianatos de alquilo usados son generalmente líquidos y los isocianatos de arilo pueden ser líquidos o sólidos. La reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores corrientes como son las aminas. Puesto que el isocianato es generalmente el componente más volátil, es preferible emplear un ligero exceso de un 1 a un 5% con el fin de permitir la conversión del compuesto hidroxilo, evaporándose dicho exceso mediante evaporación normal. La cantidad de catalizador a emplear dependerá de la reactividad del isocianato. Aproximadamen-
- 20.
- 25.
- 30.



343096

te se emplea un 1% con el isocianato de metilo altamente reactivo; se emplean concentraciones algo mayores con isocianatos menos activos.

5. Para elaborar carbamatos, el tiempo para la reacción variará de acuerdo con los reactivos específicos de la reacción y se halla en función en cierto modo, de la temperatura, identidad y concentración de catalizador y por la intensidad de la mezcladura.

10. Los ejemplos específicos siguientes son de dos tipos de productos solamente y se dan a título ilustrativo solamente y no como limitación del alcance del invento.

EJEMPLO 1

15. Se cargó una mezcladora Banbury de 3,8 litros con palas dobles sigma rotativas de sentido contrario que tenían un huelgo de 0,8 mm, con 800 gramos de acetoacetanilida. Se alimentaron dicetena y anilina cada una a una velocidad de aproximadamente 1 a 1,5 ml. por minuto mientras se mantenía la temperatura de la
20. reacción a 10°C. Después de haberse añadido 225 ml de dicetena y 250 ml de anilina, se sacó una muestra. El producto tenía una temperatura de fusión de 85°C y era totalmente soluble en un 5% de hidróxido sódico acuoso. Se añadieron 168 ml adicionales de dicetena y 186 ml
25. de anilina por espacio de 40 minutos a una temperatura de reacción de 25°C. El producto era todavía acetoacetanilida a juzgar por su temperatura de fusión y solubilidad en producto cáustico.

EJEMPLO 2

30. Se preparó Acetoaceto-toluidida de la forma

343096

- expuesta en el Ejemplo 1. La carga de dicetena se reguló de forma que fuera de 0 a 5 moles por ciento de exceso de carga de toluidina. Después de que se evaporara el exceso de dicetena, el producto resultó ser un polvo blanco que dió una solución transparente de cáustico acuoso al 5% y tenía una temperatura de fusión de 104-5°C.
- 5.

EJEMPLO 3

- Se alimentaron ortoanisidina, Gardner Holt Color 2 y dicetena (98,5% pura) a razón de unos 3 ml por minuto, todos a la vez, en un mezclador Banbury de 3,8 litros que contenía 500 gms de acetoacet-ortoanisidida. Se reguló la alimentación de forma que se mantuviera al menos un 1% de exceso de dicetena. Se reguló la temperatura entre 35 y 40°C mediante una camisa refrigeradora.
- 10.
- 15.
- 20.
- Se detuvo la adición periódicamente para quitar el producto acumulado y se continuó con la reacción hasta que se hubo producido un total de 2500 gms de arilida. Cuando se sometió a prueba, una muestra del producto tenía una temperatura de fusión de 85-89°C, era soluble en producto cáustico diluido y dió un color de la solución de 30 unidades APHA en solución al 5% en acetona.

EJEMPLO 4

- Se cargó un mezclador Patterson Kneadermaster de 17 litros que tenía un huelgo de palas de 4,8 mm y giraba a 133 rpm, con 4,5 kgs de acetoacetanilida. Se alimentó anilina a una velocidad de 1,7 kgs por hora y dicetena a razón de 1,66 kgs por hora en un extremo del mezclador horizontal. Se mantuvo una temperatura máxima de 40°C. Se sacó producto de una forma continua por una compuerta de rebosa en el extremo opuesto del mezclador
- 25.
- 30.



343096

5. a razón de 3,37 kgs por hora. La arilida procedente de una elaboración continua de tres horas era soluble en producto cáustico acuoso, dió un análisis del 99,3% de pureza y tenía una temperatura de fusión de 82-85°C. El tiempo medio de permanencia en el reactor fué de 30 minutos.

EJEMPLO 5

10. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 con una separación de palas batidoras de 1,6 mm y a una velocidad de alimentación que produjera 8,48 kgs de producto por hora. La temperatura máxima fué de 45°C, medida en el punto de alimentación. El producto era soluble en compuesto cáustico. El tiempo de permanencia por término medio fué de unos 15 minutos.

EJEMPLO 6

15. Se realizó la reacción de una forma continua en un mezclador Patterson Kneader master, mezclador intensivo de descarga continua (Modelo No. CK453, acero inoxidable 316, 17 litros de capacidad, reducción de transmisión de 9:1, doble husillo contrarrotativo hacia el centro, con descarga por rebose de un vertedero de retención. Se envolvió el cuerpo del mezclador con una camisa refrigeradora y se equiparon los rotores con refrigeración interna por agua). Se suministró agua para la refrigeración de la chaqueta y rotores. Se cargaron en el reactor 2,27 kgs de producto acabado, con el vertedero de descarga cerrado. El fenol aromático, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxibenzofurano, se mezcló previamente con un 0,3% en peso del catalizador, trietilamina. La mezcla de fenol-catalizador se bombeó al reactor a una velocidad

20.

25.

30.

343096

- de 17,24 kgs por hora y se introdujo simultáneamente isocianato de metilo a una velocidad de 6,24 kgs por hora (con un exceso molar del 4,3). Se purgó el reactor apropiadamente a un sistema depurador para la eliminación de los vapores muy tóxicos del isocianato de metilo con garantías de seguridad. Cuando el nivel de sólidos se hizo uniforme en todo el reactor se abrió el vertedero de descarga para dejar que rebosara producto a un recipiente. El gradiente de temperatura en el reactor fué de 57-80°C. El producto, 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuranil-7-N-metilcarbamato, rebosó en forma de un polvo blanco de fluencia suave que fundía a 150-154°C. Al cabo de dos horas de operación se obtuvieron 43,09 kgs de producto (conversión, 99%). Su contenido de fenol sin reaccionar fué del 0,36%.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el presente invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 18 de Julio de 1.966 n° 565.681 y 10 de Febrero de 1.967 n° 615.054, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para producir un producto sólido pulverulento de adición de dos reactivos orgánicos,

15 JUL 1967

343096

caracterizándose por lo siguiente:

- 1^a.- Procedimiento para producir un producto sólido pulverulento de adición de dos reactivos orgánicos, por lo menos, mediante una reacción exotérmica.
5. entre los reactivos, en ausencia de diluyentes, y a temperaturas inferiores a la de fusión del producto para evitar las reacciones secundarias indeseables, caracterizado porque se alimentan los reactivos en una zona de agitación intensa y se lleva a cabo la reacción con una agitación lo suficientemente intensa para mantener el producto en estado finamente dividido, mientras se mantiene la temperatura lo suficientemente elevada para inducir la reacción de adición deseada, pero lo suficientemente por debajo de la temperatura de fusión del producto para evitar prácticamente que se verifiquen reacciones secundarias indeseables.
- 10.
- 15.

- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las materias primas se alimentan sobre un resto anterior del producto pulverizado de la reacción.
- 20.

- 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque las materias primas se alimentan en un mezclador de gran potencia y se mantiene un resto del producto de la reacción en concentración suficiente para permitir el buen funcionamiento del mezclador.
- 25.

- 4^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque se añade un ligero exceso del reactivo más volátil y se elimina dicho exceso del producto de la reacción mediante evaporación.
- 30.



343096

5. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el proceso de elaboración se realiza de una forma continua y el producto se saca por el extremo opuesto al extremo de alimentación.

10. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque los reactivos son una amina primaria elegida del grupo consistente en arilaminas y arildiaminas, en las que los grupos amino se enlazan directamente con el núcleo aromático carbocíclico, y dicetena, y el producto resultante es una acetotarilamida.

15. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los reactivos son fenol y un isocianato y el producto final es un carbamato sólido.

20. 8ª.- Procedimiento para producir un producto sólido pulverulento de adición de dos reactivos orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 JUL 1967

Madrid,
S.A. CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Rutz