

417374

CAS R-2047

417374



Int. Cl.²: 007C

F. e. 26-6-75

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES ALQUILICOS DE ACIDOS POLICARBOXILICOS", a favor de la sociedad anónima francesa RHONE-PROGIL, residente en 6, rue Piccini 75016 - PARIS (Francia)

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a perfeccionamientos en el procedimiento para fabricar ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos por reacción de sales alcalinas de los ácidos con halogen-alcenos. En esta descripción, la expresión "ésteres alquílicos" (o sencillamente, "ésteres") designa los ésteres neutros de los ácidos policarboxílicos, o sea aquellos en los que todas las agrupaciones ácidas están substituidas por radicales de alquilo.

5.

417374

30 JUL



- En la solicitud de patente española nº 406 745, del 16 de septiembre de 1972, a favor del solicitante, se ha descrito un procedimiento para la fabricación de ésteres alquílicos de los ácidos carboxílicos, el cual
5. consiste en hacer reaccionar un halogen-alcano con una sal alcalina del ácido en medio organo-acuoso heterogéneo, en presencia de una cantidad catalítica de un compuesto elegido entre el amoníaco, las aminas primarias y secundarias o aún las aminas terciarias y las sales de amonio cuaternario que contienen en total 10 átomos de carbono, a lo
10. menos, en la molécula. En dichas solicitudes de patente se preconiza proseguir la reacción por tiempo suficiente para que la sal del ácido reaccione casi por completo. Cuando el ácido de partida es policarboxílico, se obtienen,
15. además del producto buscado, ésteres ácidos intermediarios (que a continuación se designan todavía como "ésteres parciales"), o sea compuestos en los que los radicales ácidos no están todos esterificados.
- Para separar estos compuestos de la mezcla reaccional,
20. se procede, después de la eliminación de una fase acuosa que contiene el haluro alcalino, a un lavado de la fase orgánica valiéndose de una solución alcalina que extrae los productos ácidos. Esta solución se recicla tal como está a la reacción inicial.
25. Prosiguiendo sus trabajos en este terreno, el solicitante ha comprobado que esta modalidad operatoria constituye un inconveniente del procedimiento, pues la solución de lavado se separa difícilmente y con lentitud

417374^o JU.



por decantación. Además, se ha demostrado que los ésteres parciales reciclizados a la reacción experimentan hidrólisis.

- Ahora se ha descubierto un medio para remediar
5. a estos inconvenientes gracias a una modificación del procedimiento de base, la cual permite suprimir la formación de los ésteres ácidos, lo que conduce a la obtención de ésteres alquílicos más puros. Otros perfeccionamientos aparecerán en el texto de la descripción que sigue.
10. El invento tiene pues principalmente por objeto un procedimiento para la fabricación de ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos por reacción de una sal alcalina de dichos ácidos y a lo menos un halogen-alcano, procedimiento que se caracteriza por limitarse el grado de transformación de la sal, de tal modo que no se formen ésteres
15. parciales.
- El invento se basa en el descubrimiento sorprendente de que, en contra de lo que cabía prever, la puesta en contacto del reactivo carboxílico con el halogen-alcano conduce en primer término a la formación del éster neutro
20. y luego, al final de la reacción, a la formación de los ésteres ácidos.
- El procedimiento de este invento se adapta de manera particularmente ventajosa a las técnicas reaccionales
25. descritas en las solicitudes de patente citadas antes y se expondrá con mayor detalle a continuación haciendo referencia a dichos métodos. No obstante, se le puede poner

417374



también en práctica en asociación en cualquier otro procedimiento conocido para la fabricación de ésteres de ácidos policarboxílicos, siempre que se desee inhibir la formación de ésteres ácidos.

5. De acuerdo con el invento pueden prepararse ésteres cuyos radicales alquílicos, lineales o ramificados, tienen cualquier longitud que se desee, pero contienen en particular de 6 a 20 átomos de carbono, y cuyos radicales carboxílicos emanan de diácidos o poliácidos alifáticos saturados o insaturados, cicloalifáticos, aromáticos o alquilaromáticos, tales como, principalmente, los ácidos succínico, maleico, adípico, orto-, iso- o tere-ftálico, trimelítico, etc.

10. Los halogen-alcanos de partida pueden ser compuestos puros o industriales. Se utilizan por lo general halogen-alcanos, pero pueden emplearse igualmente como materia prima halogen-2-alcanos. Se prefieren los bromo-l-alcanos a causa de la facilidad con que se obtienen, pero no está excluido el recurso a los cloro-alcanos. Como sales alcalinas de ácidos carboxílicos puede recurrirse igualmente a productos puros o industriales, y estos compuestos pueden utilizarse en forma cristalizada o prepararse in situ por puesta en contacto del hidróxido alcalino y el ácido alcalino o su anhídrido correspondiente, en medio acuoso; pero en todos los casos conviene evitar la presencia de un exceso notable del hidróxido. En efecto, se ha observado que si este se halla en el medio reaccional en
- 15.
- 20.
- 25.

417374

30 JUN



cantidad superior al 3% aproximadamente respecto a las funciones ácidas, se reduce considerablemente la reacción de la sal con el halogen-alcano.

Según la característica fundamental del procedi-

5. miento según este invento se limita el grado de transformación de la sal alcalina del ácido policarboxílico, o sea la esterificación de las funciones ácidas. El grado de conversión que no debe sobrepasarse no es absolutamente estricto y puede variar dentro de ciertos límites, sobre todo en
10. función del reactivo policarboxílico que intervenga. A título puramente indicativo, cabe señalar en términos generales que el grado de transformación de la sal debe hallarse aproximadamente entre 35 y 85%. En la práctica, este objetivo se alcanza, partiendo de los procedimientos
15. conocidos, por la actuación sobre uno o varios factores que son determinantes para el grado de transformación de la sal y/o la rapidez de la reacción.

Con el fin de hacer más comprensible el objeto del invento, a continuación se hace referencia a los métodos de fabricación de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos descritos en las solicitudes de patente citadas anteriormente y se indica de que modo pueden modificarse dichas técnicas para realizar el procedimiento aquí expuesto. Las condiciones operatorias indicadas en las solicitudes citadas antes son principalmente las siguientes:

- 20.
25. - Las proporciones relativas de halogen-alcanos y de sales alcalinas de ácidos carboxílicos pueden estar

30 JUL

417374



próximas a la estequiometría, pero se prefiere un exceso de halogen-alcano.

- Se actúa en presencia de agua cuya cantidad está comprendida ventajosamente entre 50 y 200 g por mol de halogen-alcano.

5.

- El catalizador es un compuesto nitrogenado que se toma del grupo formado por el amoníaco, las aminas primarias y secundarias y asimismo las aminas terciarias y las sales de amonio cuaternarias que contienen en total 10 átomos de carbono, a lo menos, en la molécula. Las especies más activas son la metilamina, la etilamina, la dimetil- y la dietil-amina, el bromuro de tetrabutilamonio y la morfolina.

10.

La cantidad de catalizador que se introduce es del orden de 0,5 a 5%, y en particular de 1 a 3%, en porcentaje molar respecto a la sal alcalina de ácido policarboxílico.

15.

- La temperatura se mantiene, en la mayoría de los casos, entre unos 110 y 250°C, y más especialmente entre 130 y 200°C.

20.

- El tiempo de permanencia se sitúa lo más corrientemente entre 30 minutos y 6 horas.

- Se actúa ventajosamente bajo presión autógena, aunque no están excluidas presiones superiores.

25.

Con vistas a realizar el procedimiento del invento a partir de la técnica que se ha señalado antes, se actúa ventajosamente sobre uno a lo menos de los factores siguientes: proporciones relativas de los reactivos, cantidades de los catalizadores, temperaturas y tiempos de permanen-

617374



5. cia. Puesto que la presencia de un exceso de halogen-alcano es favorable para el grado de transformación de la sal de ácido, se puede desarrollar la reacción utilizando cantidades estequiométricas de los reactivos o incluso un exceso de sal alcalina. La reducción de la cantidad de catalizador, un ligero decremento de la temperatura o una disminución sensible del tiempo de permanencia, respecto a las condiciones requeridas para una conversión completa de la sal de ácido, permiten, por separado o en combinación, alcanzar el objetivo perseguido por este invento.

10. Un recurso cómodo para regular el grado de transformación de la sal ácido policarboxílico consiste en seguir la evolución del pH del medio reaccional e interrumpir la reacción, o sea cesar prácticamente el calentamiento de la mezcla, antes de que el pH alcance un valor inferior a 4,8 aproximadamente. En efecto, se ha comprobado en numerosas experiencias que los ésteres intermediarios empiezan a formarse cuando el pH desciende por debajo de dicha cifra.

15. La mezcla emanante de la reacción contiene principalmente el éster buscado, el reactivo policarboxílico inicial que no ha reaccionado con el halogen-alcano, el haluro alcalino formado, el catalizador, y, eventualmente, el exceso de halogen-alcano. El reactivo policarboxílico y el haluro alcalino están por completo o casi por completo disueltos con las cantidades de agua utilizadas.

20. Según una característica complementaria del procedimiento de este invento, se acidifica la mezcla reaccional por medio de un ácido mineral fuerte (como el ácido clorhídrico).

417374



co, el ácido sulfúrico, etc.). Esta acidificación se realiza, después del enfriamiento del medio hasta una temperatura que puede estar comprendida, por ejemplo, entre 80° C y la temperatura ordinaria. El reactivo policarboxílico no esterificado se insolubiliza así en forma de ácido y /o sales ácidas correspondientes.

5. La separación de los compuestos de la mezcla resulta a continuación muy fácil. Se aísla por simple filtración el precipitado de ácido y/o sal de ácido policarboxílico, que es reutilizable en la reacción de esterificación. A partir del filtrado, se separa por cualquier medio conveniente (como decantación) una fase acuosa que contiene el haluro alcalino en estado disuelto. Esta solución puede ser tratada de modo clásico para recuperar el halógeno, sobre todo cuando se trata del bromo.

10. La fase orgánica que queda después de eliminar la solución acuosa está constituida fundamentalmente por el éster alquílico buscado; eventualmente contiene el exceso de halogen-alcano y, por lo general, una débil cantidad del alcohol correspondiente. La mayoría de las veces resulta ventajoso eliminar los vestigios de haluro mineral por medio de un lavado con agua de la fase orgánica; al mismo tiempo se neutraliza ésta por adición de un agente alcalino hidrosoluble. Cabe señalar que la separación del agua de lavado y de la fase orgánica se produce mucho más rápidamente y con mayor facilidad que cuando se hallan presentes ésteres ácidos.

15. Del medio orgánico así tratado se elimina luego, si es preciso, el halogen-alcano y/o el alcohol. Este com-

30 JUL



417374

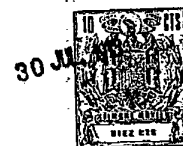
5. puesto o estos compuestos, más ligeros que el éster alquílico, se separan con comodidad, por ejemplo, mediante arrastre por vapor de agua o destilación bajo presión reducida. El éster recogido al pie de la columna es por lo general de pureza suficiente para que huelgue un tratamiento ulterior de purificación. La fracción de cabeza puede reciclizarse a la reacción de esterificación.

10. Se concibe fácilmente que el procedimiento de este invento permite alcanzar rendimientos muy altos de ésteres alquílicos, no obstante la limitación del grado de transformación de la sal de ácido introducida inicialmente, gracias a la recuperación fácil y casi cuantitativa del reactivo policarboxílico no esterificado que puede reciclizarse.

15. Los ejemplos que siguen, expuestos a título no limitativo, ilustran algunas modalidades de la puesta en práctica del procedimiento de este invento y destacan las ventajas de él.

Ejemplo 1

20. En este ejemplo, basado en la preparación de ftalato de dioctilo, se ha limitado el grado de transformación de la sal alcalina del ácido actuando a la vez sobre la temperatura y el tiempo de reacción. Se expone un ensayo según el invento comparativamente con ensayos orientados hacia una conversión elevada de la sal. Con el fin de escrutar con la
25. máxima precisión la presencia eventual de éster ácido, en todos los casos se ha tratado la masa reaccional con una solución alcalina según la práctica anterior.



417374

a) Ensayos con grado alto de conversión de ftalato disódico

5. En una autoclave provista de agitador, se carga una solución de ftalato disódico preparada disolviendo 249 g (1,5 moles) de ácido orto-ftálico en 425 g de una solución acuosa al 29% de hidróxido sódico, así como 695 g (3,5 moles) de bromo -1-octano y 0,7 g de N-dimetilamina.

10. Se barre el aparato con nitrógeno, se lleva la mezcla a 160° C y se la mantiene a esta temperatura durante dos horas, con presión autógena. Se enfría y se mide el pH de la masa reaccional, que es de 1,1. Después de eliminar la fase acuosa que contiene el bromuro sódico, se trata la fase orgánica con una solución acuosa de hidróxido sódico para llevar el pH a 8-9. La decantación de las fases es lenta. Se dosifican por potenciometría en la solución alcalina 50 g (0,165 moles) de ftalato de octilo y de sodio. Después de nuevo lavado con agua de la fase orgánica, se destilan en vacío los productos ligeros y se recogen del pie de la columna 515 g (1,320 moles) de ftalato dioctilo. La sal ftálica de partida ha reaccionado pues prácticamente por completo, dando 88% de diéster y alrededor de 11% de monoéster.

20. Se repite el ensayo anterior, pero reduciendo el tiempo de reacción en una hora. El pH de la masa reaccional es de 3,7. Se obtiene 89% de diéster y 3% de monoéster, respecto a la sal ftálica puesta en juego.

25. b) Ensayo según el invento

Se repiten los ensayos anteriores, pero actuando ahora con temperaturas de 150° C, mientras el tiempo de reac-

417374



5. ción es de 1 hora. Se limita así el grado de transformación al 77% aproximadamente. El pH es de 5,7 al final de la reacción. El tratamiento de la masa reaccional, idéntico al de los ensayos anteriores, no revela presencia ninguna de monoéster. Además, la decantación de las fases orgánica y alcalina es fácil. Se recogen 448 g (1,15 moles) de ftalato de dioctilo.

Ejemplo 2

10. En este caso se limita el grado de transformación de la sal de ácido al 80% aproximadamente actuando sin exceso de halogen-alcano y adoptando un tiempo de permanencia relativamente breve.

15. Se hace reaccionar una solución de ftalato disódico (preparada disolviendo 332 g [$\bar{=}$ 2 moles] de ácido orto-ftálico en 565 g de una solución acuosa al 29% de hidróxido sódico) con 775 g (4 moles) de bromo-1-octano y 0,9 g de N-dimetilamina. Se barre con nitrógeno y luego se mantiene durante una hora una temperatura de 160° C aproximadamente. El pH del medio es entonces de 5,4.

20. Se enfría la mezcla hasta la temperatura ordinaria y se la acidifica hasta pH de 3,5 por medio de ácido sulfúrico al 50%. Se obtiene un precipitado, que es separado por filtración; este precipitado contiene fundamentalmente 75 g (0,40 moles) de ftalato ácido de sodio, junto a una escasa cantidad de bromuro de sodio. Dado que este ftalato ácido, que corresponde a la proporción de ftalato disódico puesto inicialmente en juego, no ha reaccionado, es totalmente re-
- 25.

417374 30 JUL 1961



ciclizable a la reacción después de neutralizado en sal disódica.

5. Se decanta el filtrado para separar de él la solución acuosa que contiene el bromuro sódico y se neutraliza la fase orgánica por lavado con agua a la que se han añadido 2,2 g de bicarbonato sódico. No se advierte en estas lavazas ninguna presencia de ftalato de monoocitilo. Destilando los productos ligeros de la fase orgánica, se obtienen por el pie de la columna 612 g (1,57 moles) de ftalato de dioctilo.

10. Ejemplo 3

15. Se hacen reaccionar hasta un grado de transformación del 80% aproximadamente 1,5 moles de ftalato disódico en solución acuosa (preparada tal como se ha expuesto antes) con 3,2 moles (800 g) de bromo-1-dodecano, por calentamiento de la mezcla a 160° C, durante 1½ horas, en presencia de 0,7 g de N-dimetilamina. El pH del medio es entonces de 5,1.

20. Se acidifica y se trata la mezcla reaccional como en el ejemplo anterior, y se obtienen 607 g (1,2 moles) de ftalato de didodecilo, junto con 50 g (0,27 moles) de ftalato ácido de sodio, reciclizable a la reacción después de neutralizado.

25. Se repite la esterificación en las mismas condiciones, pero utilizando 2g de catalizador. El pH del medio al final de la reacción es de 1,9. La sal ftálica de partida queda completamente transformada en ésteres, pero da lugar a la formación de ftalato de monododecilo (0,15 moles), cuya extracción por lavado alcalino es difícil.

417374



Ejemplo 4

- Se cargan en un autoclave 292 g (2 moles) de ácido adípico, 650 g de una solución acuosa al 25% de NaOH, 900 g de bromo-1-octano y 1,8 g de N-dimetilamina, Se mantiene la mezcla a 160° C durante
5. 2 horas y luego se la acidifica hasta pH de 3,5 con ácido sulfúrico al 45%. Se prosigue el tratamiento como en los dos ejemplos anteriores y se recupera el ácido adípico no transformado en forma de 113 g de una torta de filtro al 92 % de ácido adípico (el resto
10. está constituido por bromuro sódico). Se recogen 470 g (1,27 moles) de adipato de dioctilo.

- Así, con un grado de transformación del reactivo policarboxílico de partida de 63 a 64 %, no se forma adipato de monoctilo y se recupera prácticamente
15. por completo el reactivo que no ha reaccionado, el cual es reciclizable a una operación ulterior.

Ejemplo 5

- Se introducen en 420 g de una solución acuosa al 29 % de NaOH 192 g (1 mol) de anhídrido
20. trimelítico, 618 g (3,2 moles) de bromo-1-octano y 1,4 g de N-dimetilamina y se calienta durante 2 horas a 160°C. El pH final es de 5,2. Se acidifica hasta pH 1,5 y se prosigue el tratamiento tal como se ha explicado antes. Se obtienen 211 g (0,385 moles)
25. de trimelitato de trioctilo.

El reactivo no esterificado se recupera por completo, fundamentalmente en forma de sal monosódica

417374 JUL



de ácido trimelítico.

Ejemplo 6

5. Se hacen reaccionar 200 g (2 moles) de anhídrido succínico, 600 g de una solución acuosa al 27% de NaOH, 900 g de bromo-1-octano y 2,7 g de N-dimetilamina. Se calienta a 160° C durante tres horas (grado de transformación: 64 a 65 %) y, después de acidificar hasta pH 1, se trata el medio tal como se ha indicado antes. Se obtienen 414 g de succinato de dioctilo.
- 10.

- . -

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 72.28 141 del 31 Julio de 1972.

20. 1.- Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos, por reacción entre una sal alcalina de dichos ácidos y a lo menos un halogen-alcano, caracterizado por limitarse el grado de transformación de la sal alcalina entre 35 y 85% de modo tal que no se formen ésteres parciales.

25. 2.- Procedimiento según las reivindicación anterior caracterizado, porque en su realización se hace reaccionar la sal alcalina y el halogen-alcano en medio organoacuoso heterógeneo, en presencia de una cantidad catalítica de un compuesto nitrogenado que se toma del grupo formado por el amoníaco, las aminas primarias y secundarias y asimis-

30 JUL



417374

mismo las aminas terciarias y las sales de amonio cuaternario que contienen en total 10 átomos de carbono a lo menos.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por detenerse la reacción antes de que el pH alcance un valor inferior a 4,8 aproximadamente.

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por acidificarse por medio de un ácido mineral fuerte la mezcla emanada de la reacción.

10. 5.- Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 JUL 1973

p.a.

JAIME ISERN
p. p.

~~Firmado por JOSE F. NIETO~~

mlm.