

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
557.002	10 de marzo de 1.975	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR S-(O, O-DIMETILFOSFORODITIOATO) DE N(MERCAPTOMETIL)FTALIMIDA.

71 SOLICITANTE (S)
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Westport, Connecticut, 06880, EE.UU. de A.

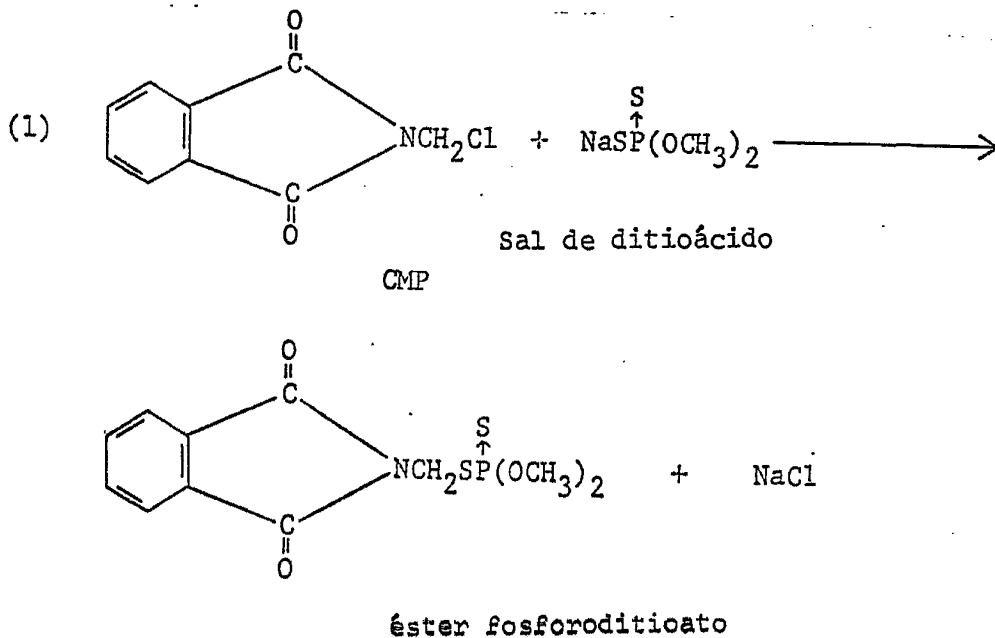
72 INVENTOR (ES)
Shen-Fu Liang, Richard Alan Zeleny.

73 TITULAR (ES)

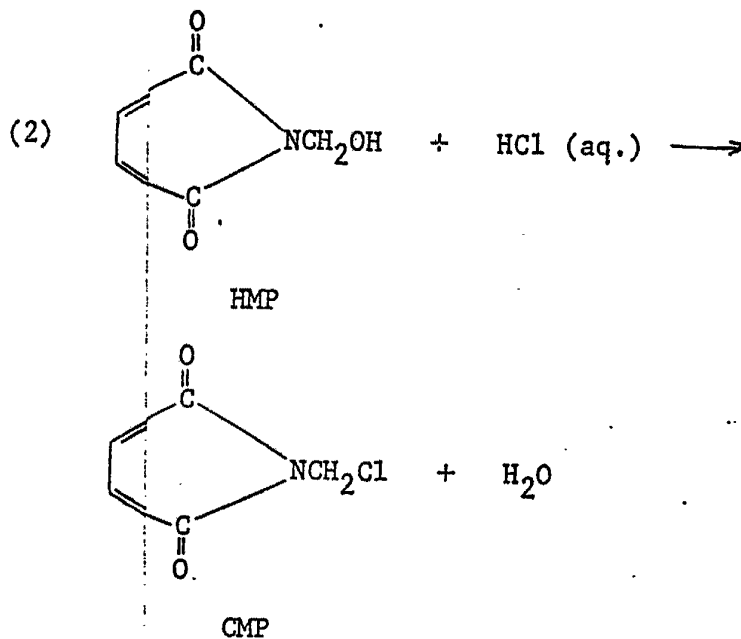
74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

5 Esta invención se relaciona con un nuevo proce-
dimiento para la preparación de S-(O,O-dimetilfosforoditioato)
de N(mercaptometil)ftalimida, denominado de aquí en adelante
éster fosforoditioato. Más específicamente, esta invención se
relaciona con una mejora en el procedimiento para preparar el
éster fosforoditioato. La mejora en la producción por lote del
éster fosforoditioato se consigue sin aumento del periodo de
tiempo del ciclo discontinuo o de lote. Igualmente, se reduce
la cantidad requerida de disolvente por kg del éster fosforo-
10 ditioato y, de este modo, la carga de separación de disolvente
en la purificación del producto.

Hasta el presente, el S-(O,O-dimetilfosforoditio-
ato) de N(mercaptometil)ftalimida, véase Patente USA No.
2.767.194, se ha producido según un procedimiento discontinuo
15 haciendo reaccionar N-clorometilftalimida, denominada de aquí
en adelante CMP, con O,O-dimetilditiofosfato de sodio, denomi-
nado de aquí en adelante la sal de ditioácido, según el si-
guiente esquema:



CMP en la reacción anterior se forma por reacción entre oximetilftalimida, denominada de aquí en adelante HMP, o clorhídrico, del siguiente modo:



5

reacciones (1) y (2) se efectúan según un procedimiento continuo. La reacción (2) se efectúa en un primer reactor CMP producida se transfiere a un segundo reactor en se lleva a cabo la reacción (1).

10

HMP se suministra al primer reactor en forma de una torta filtración húmeda. La humedad de la torta de filtración y la concentración del HCl acuoso. La concentración de se fortalece por adición de HCl anhidro, burbujeado a través de la mezcla de reacción. La reacción se presenta en presencia de un disolvente orgánico tal como benceno, en una cantidad suficiente para disolver la CMP producida en el reactor. La fase orgánica que contiene CMP se separa entonces de la acuosa y se transfiere al segundo reactor, en donde se efectúa la reacción con el ácido ditio, para formar el éster fosforoditio. El producto de la reacción que se verifica

15

en el segundo reactor, es una mezcla de dos fases que contiene éster fosforoditioato en la fase orgánica más ligera y cloruro sódico y otros residuos acuosos en la fase acuosa más pesada. El éster fosforoditioato se obtiene a partir de esta mezcla por separación de fases seguido por lavados cáusticos y acuosos y separación del disolvente.

La técnica del procedimiento anteriormente descrito es como sigue:

1) El primer reactor se carga con torta de HMP húmeda.

2) Se añade HCl acuoso al 35 % en una cantidad de aproximadamente 420 l por kilomol de HMP.

3) Se añade benceno en una cantidad de aproximadamente 1.102 litros por kilomol de HMP.

4) Se burbujea HCl anhidro a través de la mezcla de reacción a una velocidad de aproximadamente 15 a 25 kg por hora por kilomol de HMP cargado en la etapa 1). A medida que se burbujea el HCl a través de la mezcla, la temperatura se mantiene en 45°C por aplicación de agua de refrigeración. La reacción se controla comprobando la concentración de ácido que surge al término de la reacción cuando la HMP ya no está presente para consumir HCl.

5) Al término de la reacción, se separa la fase acuosa de HCl.

6) La solución bencénica de CMP se bombea junto con la sal de ditioácido al segundo reactor en donde se presenta la reacción para formar el éster fosforoditioato. La reacción se efectúa a unos 70°C y a presión atmosférica aproximadamente.

7) El contenido del segundo reactor se separa en fases, se lava la fase de producto con cáustico y agua y el di-

solvente se separa del producto.

Se ha descubierto que mediante el empleo del procedimiento a continuación descrito, para la producción del éster fosforoditioato, cuyo proceso constituye el objeto de la invención como más adelante se describe, se consiguen dos ventajas, especialmente:

1) Las capacidades de producción de ambos reactores se pueden aumentar sin cambio alguno en el tamaño de cualquiera de los recipientes y sin aumento en el tiempo de ciclo total del lote, y

2) Se puede reducir la carga de separación de disolvente y la pérdida por unidad de producto en la sección de purificación, conservando la energía térmica.

En virtud de la ventaja (1) anterior, el tamaño global del lote se puede aumentar en 60-100% con respecto al procedimiento anterior cuando este último se opera en capacidad. La ventaja ofrece también un beneficio con respecto al diseño de nuevas plantas para el procedimiento, puesto que se pueden utilizar recipientes de reacción más pequeños para conseguir una capacidad de producción que, bajo el procedimiento anterior, requeriría recipientes más grandes.

En cuanto a la ventaja (2) se puede establecer de un modo más específico que la cantidad de disolvente por kg de producto, así como la carga de separación en la sección de purificación del proceso, se puede reducir a 70% aproximadamente de la utilizada en el proceso anterior. Ambas ventajas (1) y (2) se consiguen independientemente del rendimiento o pureza del producto.

El proceso de la invención está dirigido a la producción de S-(0,0-dimetilfosforoditioato) de N(mercaptome-

til)ftalimida, según el cual se hacen reaccionar HMP y HCl acuoso para formar CMP, según una nueva reacción proyectada para aumentar la producción de CMP. Esta reacción se efectúa en presencia de un disolvente orgánico en la cantidad de

5 378 a 662 litros de dicho disolvente por kilomol de HMP, a una temperatura de 45 a 75°C y a una presión de 0 a 3,5 kg/cm² relativos, mientras se encuentra en íntimo contacto con HCl anhidro. El HCl anhidro se burbujea a través de la mezcla a una velocidad de 15 a 65 kg de HCl por hora por kilomol de HMP

10 hasta que se presenta el término de la reacción, tal y como se detecta por una subida en la presión del recipiente de reacción. Se puede conseguir otra mejora en la producción del éster fosforoditioato mediante transferencia de la fase orgánica que contiene CMP al segundo reactor y haciéndola reaccionar con

15 la sal de ditioácido en una cantidad molar igual a 1,1 - 1,5 veces la cantidad molar de HMP originalmente utilizada, para formar el éster fosforoditioato, efectuándose dicha reacción a una temperatura de 45 a 70°C y a una presión de 0 a 0,7 kg/cm² relativos. Antes de la reacción en el segundo reactor,

20 se añade una cantidad adicional de disolvente orgánico, de modo que la cantidad total de disolvente orgánico presente corresponda a 672-1.092 litros de disolvente orgánico por kilomol de HMP originalmente empleada. Se recupera el éster fosforoditioato, que está contenido en su totalidad en la fase orgánica de la mezcla bifásica resultante en el segundo reactor.

25

El proceso de la invención se distingue del proceso descrito anteriormente y perteneciente a la técnica anterior, por una serie de cuatro mejoras que a continuación se describen. Sobre estas mejoras del procedimiento es en donde

30 recae la novedad de la invención, obteniéndose los resultados

altamente deseables anteriormente indicados.

La primera mejora se relaciona con las cantidades relativas de disolvente orgánico y HMP cargadas al primer reactor antes de la reacción para formar CMP (reacción (2) anterior). La cantidad relativa de disolvente orgánico cargado al recipiente antes de la reacción, se reduce a 378-672 litros de disolvente orgánico por kilomol de HMP o preferiblemente a 420-588 litros de disolvente orgánico por kilomol de HMP. El volumen real de HCl acuoso al 35-40 % en peso permanece sin alterar. En virtud de la cantidad inferior de disolvente orgánico con respecto a HMP, la cantidad real de HMP cargada se puede incrementar en hasta un 100% aproximadamente, produciéndose todavía un volumen total de mezcla de reacción igual o inferior al del procedimiento anterior. El volumen de ácido al 35-40% en peso con respecto a HMP llega a ser entonces de 210 a 420 litros aproximadamente de la solución ácida por kilomol de HMP.

Según la segunda mejora del procedimiento, la reacción para formar CMP se efectúa a una temperatura elevada que oscila entre 45 y 75°C aproximadamente y a una presión comprendida entre 0 y 3,5 kg/cm² relativos aproximadamente, o con preferencia entre 0 y 1,4 kg/cm² relativos aproximadamente. La temperatura seleccionada para la gama anterior de temperaturas es igual o superior a la temperatura a la cual la CMP producida por la reacción se disolverá en la cantidad de disolvente orgánico presente. La presión elegida entre la gama de presiones anterior varía a medida que avanza la reacción y depende del grado de completamiento de la reacción. Puesto que se burbujea HCl anhidro a través de la mezcla de reacción para mantener la concentración de HCl en la fase acuosa en un valor

de 35 a 40% en peso, la reacción se efectúa preferiblemente a una presión cercana a la ambiente hasta que se aproxima el término de la reacción, en cuyo momento los humos de HCl comienzan a acumularse a medida que disminuye la concentración de CMP y la fuerza de la reacción. Debido a la mayor temperatura de reacción del proceso de la invención, en relación con el procedimiento normal, la subida de presión que acompaña a la acumulación de humos de HCl, cerca del punto en donde se termina la reacción, es más rápida y más pronunciada que en el procedimiento de la técnica anterior. La reacción se controla comprobando esta subida de presión, dejando de ser necesario ya la comprobación de la concentración de ácido para determinar cuando ha terminado la reacción. Cuando la presión sube, se interrumpe la alimentación de HCl anhidro. La presión se puede dejar subir hasta un valor tan elevado como de 3,5 kg/cm² relativos antes de que ésto se lleve a cabo, pero es preferible que se interrumpa la alimentación de HCl cuando la presión alcanza un valor aproximado de 1,4 kg/cm² relativos o inferior.

Según la tercera mejora del procedimiento, la velocidad de adición de HCl anhidro se aumenta a 15-64 kg de HCl por hora por kilomol de HMP originalmente cargada, o preferiblemente a 45-65 kg de HCl por hora por kilomol de dicha HMP. El calor de solución generado por la disolución del HCl en la mezcla de reacción, se emplea para calentar el contenido del primer reactor a la temperatura de reacción deseada. Se puede añadir más calor en forma de calor sensible para aumentar la velocidad de subida de temperatura en el reactor, pero normalmente no se requiere dicho calor adicional. Una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada, el nivel de temperatura se puede mantener por aplicación de agua de refrigeración.

Disolventes orgánicos útiles en la presente invención incluyen benceno, tolueno, 1,2-dicloroetano y disolventes no polares similares.

5 Estas tres primeras mejoras proporcionan un aumento considerable en la producción de HMP con respecto a los procedimientos anteriores.

Otra mejora en la producción del éster fosforditioato se consigue mediante una cuarta mejora como a continuación se establece. La cuarta mejora del procedimiento es la
10 introducción de una segunda carga de disolvente orgánico además de la cantidad que originalmente se carga al primer reactor. La segunda carga de disolvente orgánico puede ser añadida al contenido del primer reactor inmediatamente después de la separación de la fase acuosa de HCl después de la reacción para
15 formar CMP. La fase orgánica que contiene CMP, cuyo volumen ha sido aumentado por la segunda carga de disolvente orgánico, se mezcla entonces con una solución acuosa de una cantidad molar de la sal ditioácido igual a 110-150% aproximadamente o preferiblemente 110-130% de la cantidad molar de HMP original-
20 mente utilizada. En este caso, la CMP se hace reaccionar con la sal de ditioácido a una temperatura comprendida entre 45 y 70°C aproximadamente y a una presión que oscila entre la ambiente y 0,7 kg/cm² relativos aproximadamente, para formar el éster fosforditioato en una mezcla acuoso-orgánica. La se-
25 gunda carga de disolvente orgánico puede añadirse alternativa- mente en cualquier punto o momento después de la separación de la fase acuosa de HCl del primer reactor y antes de la reacción en el segundo reactor. La segunda carga de disolvente orgánico evita la formación de emulsiones o rompe cualquier
30 emulsión formada en el segundo reactor. La separación de la

fase orgánica con el éster fosforoditioato disuelto en la misma, de la mezcla acuoso-orgánica, se puede realizar entonces sin mayor grado de dificultad que en el procedimiento anterior. Dicha separación se efectúa de cualquier forma conocida en la técnica, tal como dejando sedimentar las fases seguido por decantación de la fase más pesada. El éster fosforoditioato se puede recuperar luego de la fase orgánica por métodos conocidos en la técnica, tal como destilación en vacío o separación con gas inerte. La cantidad de disolvente orgánico en la segunda carga es tal que el total de las cargas primera y segunda de disolvente orgánico representa de 672 a 1.092 litros de disolvente orgánico por kilomol de HMP originalmente cargada al primer reactor. Si la segunda carga de disolvente orgánico se efectúa hasta un total de 1.092 litros de disolvente orgánico por kilomol de HMP, se perderá la ventaja en la separación de la invención. A cantidades inferiores a 1.092 litros de disolvente orgánico por kilomol de HMP, no solo se obtiene ventaja en la separación, sino que la cantidad de CMP equivalente a la que puede retener el segundo reactor, puede aumentarse con respecto a la del procedimiento normal.

El siguiente ejemplo sirve para ilustrar adicionalmente el procedimiento de la invención, pero no ha de ser considerado como limitativo de la misma.

EJEMPLO

En este ejemplo, se lleva a cabo una comparación entre la utilización del procedimiento anterior y la utilización del proceso de la invención en una planta típica. Un recipiente correspondiente al primer reactor y que tiene una capacidad de 7.560 litros, se carga con las cantidades de materiales ofrecidas en la Tabla I, tanto según el procedimiento

de la técnica anterior como según el procedimiento de la invención. Las condiciones bajo las cuales se efectúan los dos procedimientos se registran en la Tabla II.

5

TABLA I
Carga al primer reactor

	<u>Procedimiento anterior</u>	<u>Procedimiento mejorado</u>
HCl acuoso al 35%, litros	1.890	1.890
HMP, kmoles	4,72	7,42
Benceno añadido antes de la cloración, litros	5.103	3.874,5
10 Benceno añadido después de la separación del HCl acuoso, litros	0	1.928
Total benceno, litros	5.103	5.802,5

10

TABLA II
Condiciones de reacción en el primer reactor

15

	<u>Procedimiento anterior</u>	<u>Procedimiento mejorado</u>
<u>Primer reactor</u>		
Capacidad del reactor, litros	7.560	7.560
Temperatura, °C.	45	65
Tiempo de reacción, hr.	3,5	1,5
20 Velocidad de adición de HCl anhidro, kg/hr.	103,5-135	432
<u>Primero y segundo reactores</u>		
Tiempo total de ciclo de lote, hr.	8,0	7,5

20

25

En el ejemplo del procedimiento anterior, el primer reactor se opera en capacidad. En el ejemplo del procedimiento mejorado, se carga al primer reactor 57% más de HMP en relación con la cantidad cargada en el proceso normal. A pesar de la mayor cantidad de HMP en el procedimiento mejora-

do, la cantidad de benceno cargado antes de la cloración es inferior y el primer reactor se opera a solo 87% de su capacidad volumétrica.

5 En el ejemplo del procedimiento mejorado, se
añade la segunda carga de benceno al primer reactor después
de la separación de HCl acuoso, llevando la cantidad total de
benceno utilizado a una cantidad mayor que la carga de benceno
en el procedimiento anterior. Sin embargo, la cantidad total
superior asciende solo a 781,2 litros/kmol de HMP en compara-
10 ción con 1.075,2 litros/kmol de HMP en el ejemplo del proce-
dimiento anterior. De este modo, la carga de separación por
kg de producto en la sección de purificación, después del se-
gundo reactor, es de aproximadamente 72% de la carga del
ejemplo del procedimiento anterior.

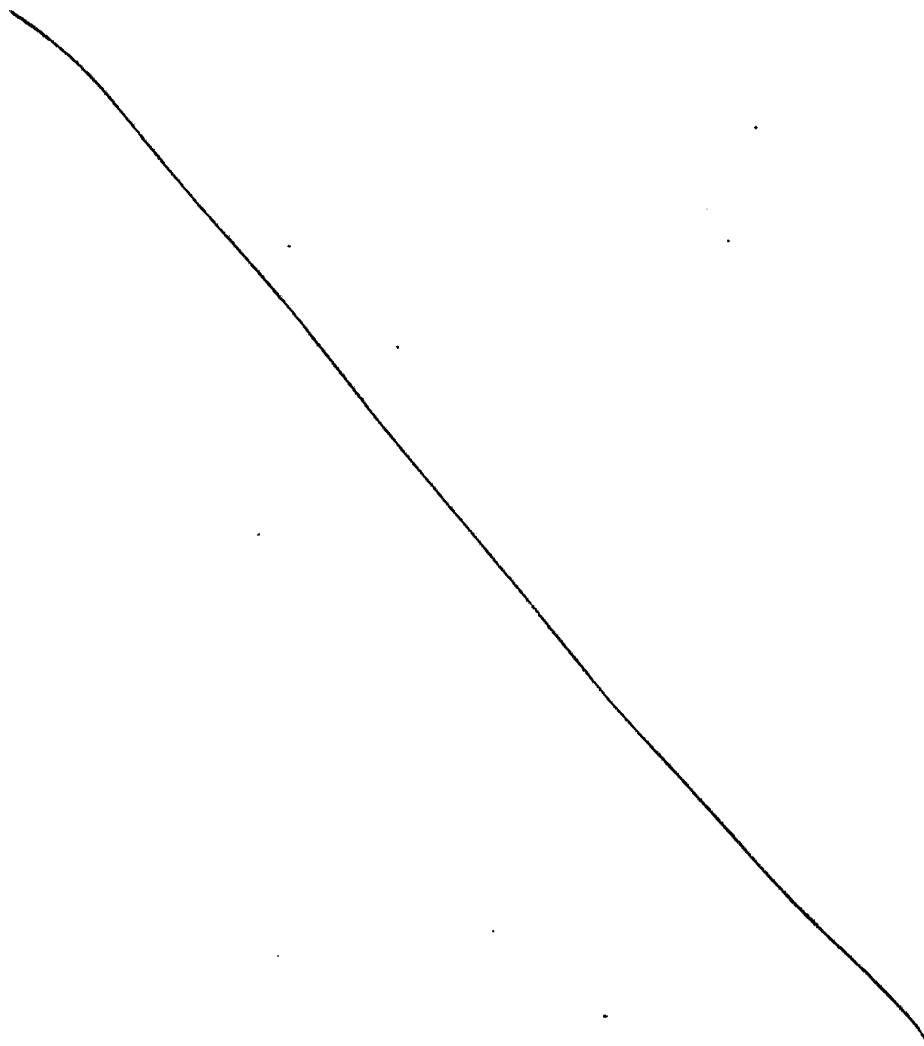
15 Tal y como indica la Tabla II, el tiempo de
reacción en el ejemplo del procedimiento mejorado es conside-
rablemente más corto que el tiempo del ejemplo del procedimien-
to anterior. La mayor parte de esta ventaja relativa al tiempo
se pierde en el tiempo de ciclo total de lote a causa del
20 tiempo mayor requerido para manejar las superiores cantidades
de HMP y CMP por lote en el procedimiento mejorado. Por lo
tanto, el tiempo de ciclo de lote total es aproximadamente
igual bajo ambos procedimientos.

25 Después de la separación de fases en el segundo
reactor, tanto en el procedimiento anterior como en el mejorado,
la fase orgánica que contiene el producto se lava primero con
una solución cáustica al 10 % y luego con agua. El disolvente
de la fase orgánica se separa entonces del producto. El rendi-
miento de producto, en cada caso, es de aproximadamente 73% y
30 la pureza del éster fosforoditioato producido es del 95 % apro-

ximadamente en cada caso. Esta similitud en rendimiento y pureza se presenta a pesar del empleo de una mayor temperatura de reacción, en donde podría esperarse normalmente una mayor cantidad de subproducto.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar S-(O,O-dimetilfosforoditioato) de N(mercaptometil)ftalimida, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 a) formar una mezcla de N-hidroximetilftalimida, un disolvente orgánico en la cantidad de 378 a 672 litros de dicho disolvente por kilomol de N-hidroximetilftalimida, y 210 a 420 litros de una solución acuosa de HCl al 35-40% en peso por kilomol de N-hidroximetilftalimida;

10 b) hacer reaccionar dicha mezcla, a una temperatura de 45 a 75°C aproximadamente y una presión de 0 a 3,5 kg/cm² relativos aproximadamente, mientras está en íntimo contacto la mezcla de reacción con HCl anhidro, a una velocidad de 15 a 65 kg aproximadamente de HCl por hora por kilomol
15 de N-hidroximetilftalimida usada para formar la mezcla en la etapa a), para mantener la concentración de HCl acuoso a un nivel de 35 a 40 % en peso, para formar N-clorometilftalimida en una primera mezcla acuoso-orgánica;

20 c) separar la fase orgánica que tiene disuelta en la misma N-clorometilftalimida, de dicha primera mezcla acuoso-orgánica;

25 d) formar una segunda mezcla de dicha fase orgánica separada que tiene N-clorometilftalimida disuelta en la misma de la etapa c) y una cantidad adicional de disolvente orgánico, de modo que el total de las cantidades de disolvente añadido en esta etapa y en la etapa a) ascienda a
672-1.092 litros de dicho disolvente por kilomol de N-hidroximetilftalimida usada para formar la mezcla en la etapa a),
30 y O,O-dimetilditiofosfato de sodio en una cantidad molar igual a 110-150% aproximadamente de la cantidad molar de N-hidroxi-

metilftalimida usada para formar la mezcla en la etapa a);

5 e) hacer reaccionar la segunda mezcla, a una temperatura de 45 a 70°C aproximadamente y a una presión que oscila entre la ambiente y 0,7 kg/cm² relativos aproximadamente, para formar S-(0,0-dimetilfosforoditioato) de N(mercaptometil)ftalimida en una segunda mezcla acuoso-orgánica;

f) separar la fase orgánica que tiene disuelta en la misma dicho S-(0,0-dimetilfosforoditioato) de N(mercaptometil)ftalimida, de dicha segunda mezcla acuoso-orgánica; y

10 g) recuperar de la fase orgánica el citado S-(0,0-dimetilfosforoditioato) de N(mercaptometil)ftalimida.


15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para formar la mezcla de la etapa a) se emplean de 420 a 588 litros de un disolvente orgánico por kmol de N-hidroximetilftalimida.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la etapa b) se efectúa a una presión comprendida entre 0 y 1,4 kg/cm² relativos aproximadamente.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción de la etapa b) se pone en íntimo contacto con HCl anhidro a una velocidad de aproximadamente 45 a 65 kg de HCl por hora por kmol de N-hidroximetilftalimida usada para formar la mezcla de la etapa a).

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 0,0-dimetilditiofosfato de sodio usado para formar la mezcla de la etapa d) está presente en una cantidad molar igual a 110-130% aproximadamente de la cantidad molar de N-hidroximetilftalimida usada para formar la mezcla en la etapa a).

30



6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la etapa e) se efectúa a una temperatura entre 50 y 65°C aproximadamente.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se interrumpe en la etapa b) y se recupera dicha N-clorometilftalimida.

8.- Procedimiento para preparar S-(O,O-dimetilfosforoditioato) de N(mercaptometil)ftalimida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 MAYO 1977

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GONZÁLEZ ACEDO Y PONDO
P. P. Firmados J. Suarez Diaz.

