

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 308**

51 Int. Cl.:

C07C 51/62 (2006.01)

C07C 201/12 (2006.01)

C07C 63/307 (2006.01)

C07C 53/42 (2006.01)

C07C 205/57 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2012 E 12766790 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2731925**

54 Título: **Método in situ para preparar un compuesto de haluro de acilo hidrolizado**

30 Prioridad:

29.09.2011 US 201161540551 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.08.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**ROY, ABHISHEK;
JONS, STEVEN D.;
KOOB, JOSEPH D.;
PEERY, MARTIN H.;
QIU, XIAOHUA SAM;
ROSENBERG, STEVEN y
TOMLINSON, IAN A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 544 308 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método in situ para preparar un compuesto de haluro de acilo hidrolizado

Campo de la invención

5 La presente invención se dirige a métodos in situ para preparar una variedad de compuestos de haluro de acilo hidrolizados en una solución de hidrocarburo o hidrocarburo halogenado.

Antecedentes

10 Mientras que compuestos de haluro de acilo tales como tricloruro de benceno-1,3,5-tricarboxilo y dicloruro de adipilo son fácilmente solubles en una variedad de disolventes de hidrocarburo e hidrocarburo halogenado, sus análogos hidrolizados y parcialmente hidrolizados (ácido 3,5-bis(clorocarbonil)benzoico y ácido 6-cloro-6-oxohexanoico) solamente son ligeramente solubles, p. ej. menos de 0,02% en peso. Como consecuencia, es difícil preparar soluciones in situ de tales productos de reacción hidrolizados en un disolvente de hidrocarburo o hidrocarburo halogenado. Sin embargo, las soluciones en hidrocarburos e hidrocarburos halogenados que incluyeran tales productos de reacción hidrolizados serían útiles en una variedad de aplicaciones incluyendo la preparación de poliamidas. El documento US 5736371 describe un procedimiento para preparar monocloruro de ácido succínico. Marvel, et al., Journal of Organic Chemistry, vol. 18, nº 12, (1953) 1664-1669 describe un procedimiento para preparar ácido p-cloroformilbenzoico.

Breve compendio de la invención

20 La presente invención incluye un método para preparar un producto de reacción hidrocarbonado que comprende al menos un grupo funcional haluro de acilo y un grupo funcional ácido carboxílico en una solución que comprende un disolvente de hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, en donde el producto de reacción tiene un límite de solubilidad de menos de 1 por ciento en peso en el disolvente y se produce hasta una concentración molar mayor que su límite de solubilidad dentro del disolvente mientras permanece soluble en solución. La solución comprende al menos 80% v/v del disolvente en combinación con: i) agua en una concentración molar mayor que su límite de solubilidad dentro del disolvente pero menor que su límite de solubilidad con la solución, ii) un reaccionante que comprende una pluralidad de grupos funcionales haluro de acilo en una concentración molar menor que su límite de solubilidad dentro del disolvente y en una relación molar con agua de 1:2 a 1.000:1, y iii) un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una relación molar con el reaccionante hidrocarbonado de 100:1 a 1:1.000.

25 Aunque se describen muchas realizaciones diferentes, las realizaciones preferidas proporcionan un método para preparar un compuesto de haluro de acilo hidrolizado o parcialmente hidrolizado en una concentración por encima de su límite de solubilidad dentro del disolvente de hidrocarburo o hidrocarburo halogenado correspondiente.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención incluye ampliamente métodos in situ para preparar productos de reacción en una solución que comprende: un reaccionante, disolvente de hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, agua (preferiblemente desionizada) y un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo.

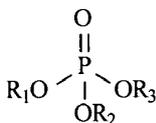
35 El reaccionante o los reaccionantes de la presente invención incluyen un resto alifático o arénico que incluye una pluralidad de grupos funcionales haluro de acilo. El producto de reacción comprende un análogo hidrolizado, preferiblemente monohidrolizado, del reaccionante.

40 En un grupo preferido de realizaciones, el reaccionante y el producto de reacción tienen pesos moleculares menores de 700, 600, 500, 400 o 300 unidades de masa atómica unificada, "u" (daltons). En otro grupo de realizaciones, el reaccionante y el producto de reacción comprende igual a o menos de 30, 20, 15 o 12 átomos de carbono, y preferiblemente incluyen más de 3 átomos de carbono. En otro grupo más de realizaciones, el reaccionante y el producto de reacción comprende de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos no limitativos de reaccionantes basados en restos alifáticos incluyen: alcanos C₄ a C₁₂ (p. ej. di- y tricloruro de succinilo, glutarilo, adipilo, heptanodioilo, octanodioilo, nonanodioilo, decanodioilo, undecanodioilo y dodecanodioilo), cicloalcanos (p. ej. cloruro de ácido ciclopropanotricarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanotricarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanotricarboxílico, cloruro de ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanodicarboxílico, cloruro de ácido tetrahidrofuranodicarboxílico, dicloruro de ciclohexano, tricloruro de ciclohexano-1,3,5-tricarbonilo y dicloruro de decahidronaftaleno-2,6-dicarbonilo. Ejemplos no limitativos de reaccionantes basados en restos arénicos incluyen: dicloruro de tereftaloilo, cloruro de ácido isoftálico, tricloruro de benceno-1,3,5-tricarbonilo y dicloruro de naftaleno-2,6-dicarbonilo. Ejemplos adicionales de reaccionantes incluyen análogos ramificados de los compuestos precedentes junto con análogos que incluyen grupos funcionales haluro de acilo adicionales. Ejemplos de productos de reacción preferidos incluyen el análogo monohidrolizado de los compuestos precedentes.

La selección del disolvente de hidrocarburo o hidrocarburo halogenado no está particularmente limitada y se pueden usar combinaciones de múltiples disolventes. Preferiblemente, el disolvente es un líquido a 20°C (101 kPa). Preferiblemente, el disolvente tiene una solubilidad en agua de menos de 800 ppm (y más preferiblemente menos de 500, 400, 300 o 200, o, en algunas realizaciones, menos de 150 ppm). Según se usa en la presente, el término "solubilidad en agua" se refiere a la concentración de agua que es soluble en un disolvente hidrocarbonado líquido elegido medido a 20°C (101 kPa) según se mide mediante ASTM D4928-11. Ejemplos no limitativos de disolventes hidrocarbonados aplicables incluyen: parafinas (p. ej. hexano, ciclohexano, heptano, octano, dodecano), isoparafinas (p. ej. ISOPAR™ L), compuestos aromáticos (p. ej. benceno, 1,3,5-trimetilbenceno, tolueno) e hidrocarburos halogenados (p. ej. la serie FREON™, clorobenceno, di- y triclorobenceno).

- 10 Compuestos de fosfato de trihidrocarbilo aplicables en la presente invención son los representados por la Fórmula (I):

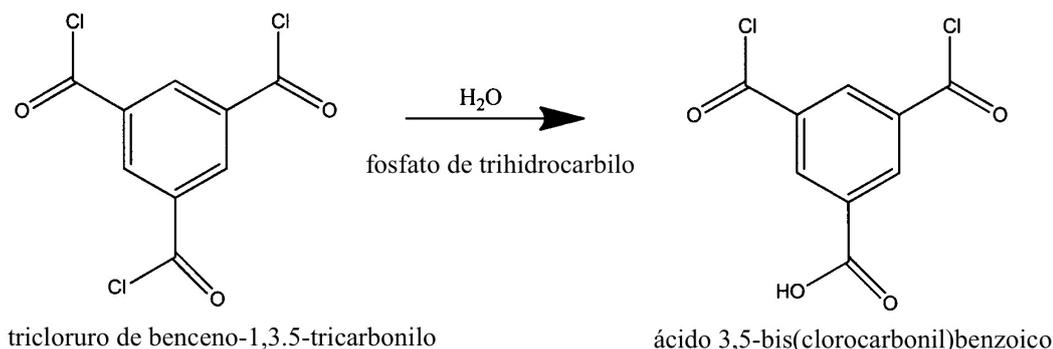
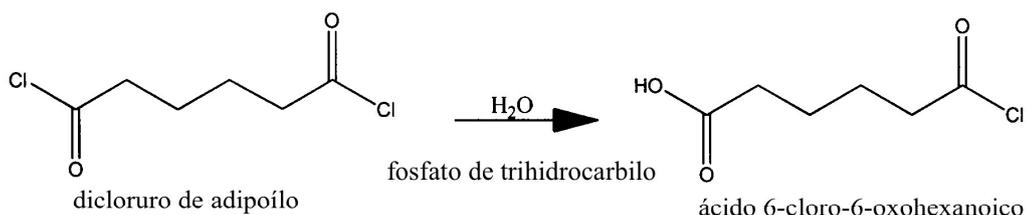
Fórmula (I):



- 15 en la que "P" es fósforo, "O" es oxígeno y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de R₁, R₂ y R₃ sea hidrógeno. Preferiblemente, R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de grupos alifáticos y arénicos. Grupos alifáticos aplicables incluyen especies tanto ramificadas como no ramificadas, p. ej. metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, etc.; sin embargo, se prefieren grupos alquilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Grupos areno aplicables incluyen grupos fenilo y naftilo. Ejemplos específicos de compuestos de fosfato de trihidrocarbilo incluyen: fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo, fosfato de tripentilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de propilbifenilo, fosfato de dibutilfenilo, fosfato de butildietilo, hidrogenofosfato de dibutilo, hidrogenofosfato de butilheptilo y fosfato de butilheptilhexilo.

- 25 Los susodichos constituyentes se combinan para formar una solución que comprende al menos 80% v/v de disolvente, y en algunas realizaciones al menos 90% v/v, 92% v/v o 95% v/v de disolvente junto con: i) agua en una concentración molar mayor que su límite de solubilidad (es decir, límite de miscibilidad) dentro del disolvente pero menor que su límite de solubilidad con la solución, ii) el reaccionante que comprende una pluralidad de grupos funcionales haluro de acilo en una concentración molar menor que su límite de solubilidad dentro del disolvente y en una relación molar con agua de 1:2 a 1.000:1, y iii) el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una relación molar con el reaccionante hidrocarbonado de 100:1 a 1:1.000. En una realización preferida, la solución comprende el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una relación molar con el reaccionante de 10:1 a 1:100. En otra realización, la solución comprende el reaccionante en una relación molar con agua de 1:2 a 200:1, y en otras realizaciones de 1:2 a 100:1. En otra realización más, la solución incluye al menos uno pero preferiblemente la totalidad de los siguientes: agua en una concentración de menos de 1% en peso, el reaccionante en una concentración de menos de 10% en peso o el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una concentración de menos de 10% en peso. En otro grupo más de realizaciones, la solución incluye al menos uno pero preferiblemente la totalidad de los siguientes: agua en una concentración de menos de 0,5% en peso, el reaccionante en una concentración de menos de 5% en peso o el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una concentración de menos de 5% en peso.

- 40 Los susodichos constituyentes se pueden combinar y mezclar dentro de un recipiente de reacción a temperatura ambiente. Aunque el orden de adición no está particularmente limitado, en realizaciones preferidas el reaccionante se pone en contacto con el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo antes de entrar en contacto con agua. El producto de reacción resultante es el análogo hidrolizado del reaccionante. En realizaciones preferidas, el análogo monohidrolizado del reaccionante es el producto de reacción dominante, p. ej. preferiblemente al menos 60% en peso, al menos 70% en peso, al menos 80% en peso o aún más preferiblemente al menos 90% en peso. Se ilustran posteriormente rutas de reacción representativas.



El producto de reacción tiene un límite de solubilidad de menos de 1% en peso en el disolvente y en algunas realizaciones menos de 0,1% en peso, 0,05% en peso y otras adicionales incluso 0,02% en peso. Aunque el producto de reacción se produce hasta una concentración molar mayor que su límite de solubilidad (p. ej. mayor que 10%) dentro del disolvente, el producto permanece soluble en solución. Aunque sin querer limitarse por una teoría, se cree que la clase en cuestión de fosfatos de trihidrocarbilo incrementa la solubilidad de agua (y producto de reacción hidrolizado) dentro del disolvente hidrocarbonado y facilita la hidrólisis del reaccionante. Sorprendentemente, el producto de reacción es muy selectivo hacia la forma monohidrolizada. Las soluciones basadas en hidrocarburos que incluyen concentraciones relativamente superiores del producto de reacción hidrolizado son útiles en una variedad de aplicaciones. En una aplicación, soluciones que incluyen tanto el reaccionante como el producto hidrolizado (particularmente monohidrolizado) son útiles en aplicaciones de revestimiento para preparar poliamidas.

Se han descrito muchas realizaciones de la invención y en algunos casos ciertas realizaciones, selecciones, intervalos, constituyentes, u otras características se han caracterizado como "preferidas". Las caracterizaciones de las características "preferidas" no se deben interpretar en modo alguno considerando que tales características se requieren, son esenciales o críticas para la invención. Para los propósitos de esta descripción, los términos "haluro de acilo" y "haluro de ácido" tienen el mismo significado. Aunque gran parte de la descripción se ha enfocado a los cloruros de acilo, también se incluyen haluros que no son cloruros. El término "límite de solubilidad" se refiere al punto en el que una cantidad adicional de un constituyente, (p. ej. agua, producto de reacción, reaccionante) no es miscible o soluble con el disolvente o la solución de hidrocarburo, según se mide a 20°C y 101 kPa. A menos que se indique otra cosa, todos los parámetros relacionados con la solubilidad se determinan a 20°C y 101 kPa.

Ejemplos

Preparación in situ de cloruros de ácido polifuncionales no hidrolizados:

Una solución de fosfato de trialquilo en un disolvente hidrocarbonado se combinó con agua en cantidad traza y se agitó vigorosamente a temperatura ambiente (las concentraciones de reaccionante se proporcionan en la Tabla 1 posteriormente). La reacción se siguió mediante NMR de protón. A lo largo del tiempo el agua se consumía y la composición de la mezcla de reacción obtenida como producto se hacía constante. Si no se obtenía la cantidad deseada de hidrólisis, se introducía una segunda adición de agua a la mezcla de reacción (anotada como una cantidad "+" en la columna de concentración de agua en la Tabla 1). La solución se dejó agitar hasta que la mezcla de reacción obtenida como producto permanecía constante según se observaba mediante ^1H NMR y la mezcla de reacción obtenida como producto final se anota en la Tabla 1.

ES 2 544 308 T3

Tabla 1:

Ej. N°	Cloruro de Ácido ¹		Fosfato de Trialquilo ²		Conc. de agua (ppm)	Disolvente	Tiempo de reacción (min.)	Mezcla de reacción obtenida como producto (moles de cloruro de ácido: moles de cloruro de ácido monohidrolizado)
	tipo	conc. (% en peso)	tipo	conc. (% en peso)				
1-1	TMC	0,29	TBP	1,1	99	Isopar L	10	59:41
1-2	IPC	1,8	TBP	0,47	50+100	Isopar L	1.200	88:12
1-3	NO2IPC	0,26	TBP	0,29	50	Isopar L	400	80:20
1-4	TMC	2,3	TBP	1,0	50 + 200	90 Isopar L: 10 tolueno	120	70:30
1-5	TMC	0,3	TEP	1,0	99	Isopar L	5	85:15
1-6	TMC	0,32	TEHP	1,0	99	Isopar L	60	69:31

¹cloruro de trimesoílo (TMC); cloruro de isoftaloílo (IPC); cloruro de 5-nitroisoftaloílo (NO2IPC)

²fosfato de tributilo (TBP); fosfato de trietilo (TEP); fosfato de trietilhexilo (TEHP)

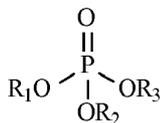
REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un producto de reacción que comprende al menos un grupo funcional haluro de acilo y un grupo funcional ácido carboxílico en una solución que comprende un disolvente de hidrocarburo o hidrocarburo halogenado que tiene una solubilidad en agua de menos de 800 ppm;

5 en el que el producto de reacción tiene un límite de solubilidad de menos de 1 por ciento en peso en el disolvente y se produce hasta una concentración molar mayor que su límite de solubilidad dentro del disolvente mientras permanece soluble en solución, y

en el que la solución comprende al menos 80% v/v del disolvente en combinación con:

- 10 i) agua en una concentración molar mayor que su límite de solubilidad dentro del disolvente pero menor que su límite de solubilidad con la solución,
- ii) un reaccionante que comprende una pluralidad de grupos funcionales haluro de acilo en una concentración molar menor que su límite de solubilidad dentro del disolvente y en una relación molar con agua de 1:2 a 1.000:1, y
- 15 iii) un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una relación molar con el reaccionante hidrocarbonado de 100:1 a 1:1.000, en donde el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo está representado por:



en donde R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de R₁, R₂ y R₃ sea hidrógeno.

20 2. El método según la reivindicación 1, en el que el reaccionante y el producto de reacción tienen ambos un peso molecular menor de 700 u (daltons).

3. El método según la reivindicación 1, en el que el reaccionante y el producto de reacción tienen ambos un peso molecular menor de 300 u (daltons).

25 4. El método según la reivindicación 1, en el que el reaccionante y el producto de reacción comprenden ambos igual a o menos de 30 átomos de carbono.

5. El método según la reivindicación 1, en el que el reaccionante y el producto de reacción comprenden ambos de 4 a 12 átomos de carbono

30 6. El método según la reivindicación 1, en el que el reaccionante comprende un resto que contiene carbono seleccionado de: un grupo alifático o arénico sustituido con una pluralidad de grupos funcionales haluro de acilo; y el producto de reacción comprende un grupo alifático o arénico sustituido con al menos un grupo funcional haluro de acilo y un grupo funcional ácido carboxílico.

7. El método según la reivindicación 1, en el que el producto de reacción comprende un grupo alifático o arénico sustituido con al menos un grupo funcional haluro de acilo y un solo grupo funcional ácido carboxílico.

8. El método según la reivindicación 1, en el que la solución comprende:

- 35 i) agua en una concentración de menos de 1% en peso,
- ii) el reaccionante en una concentración de menos de 10% en peso y
- iii) el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una concentración de menos de 10% en peso.

9. El método según la reivindicación 1, en el que la solución comprende:

- 40 i) agua en una concentración de menos de 0,5% en peso,
- ii) el reaccionante en una concentración de menos de 5% en peso y
- iii) el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una concentración de menos de 5% en peso.

10. El método según la reivindicación 1, en el que la solución comprende el reaccionante en una relación molar con agua de 1:2 a 100:1.

11. El método según la reivindicación 1, en el que la solución comprende el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una relación molar con el reaccionante de 10:1 a 1:100.
12. El método según la reivindicación 1, en el que el disolvente tiene una solubilidad en agua de menos de 150 ppm.
13. El método según la reivindicación 1, en el que R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de: grupos alifáticos y arénicos.
14. El método según la reivindicación 1, en el que R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de grupos alquilo.