

27 29



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**SINTESIS DE 5.5' METILEN BIS-METIL
ANTRANILATO**

Informe de Práctica Profesional

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a n :

Ernesto Gerardo Chapa Flores

Manuel Torres Lugo

México, D. F.

1990

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

En el presente trabajo se describen los diferentes procesos desarrollados para la síntesis de 5,5' metilen bis-metil antranilato (MBMA), a partir de antranilato de metilo - (MA) y a partir de anhídrido isatóico (AI).

En el capítulo I se describen las condiciones bajo las cuales se modificaron dentro del proceso para sintetizar -- MBMA a partir de MA, factores tales como: medio de reacción, condiciones de neutralización, temperatura de reacción y -- otros que se encontró, determinan la calidad y naturaleza - física del producto.

En el capítulo II, se describen detalladamente las --- pruebas de laboratorio y corridas a escala planta piloto, - que se hicieron para cada una de las modificaciones discuti- das en el capítulo I.

Debido a que el MBMA se obtiene a partir del MA, y este a su vez se obtiene a partir del AI, se consideró apro- piado investigar la posibilidad de sintetizar MBMA a partir

de AI. En el capítulo III se describen los diferentes procedimientos utilizados.

En el capítulo IV se describen detalladamente las pruebas de laboratorio y corridas a escala planta piloto, que se hicieron para cada una de las modificaciones discutidas en el capítulo III.

En el capítulo V se describen los procedimientos analíticos utilizados para probar la calidad del MBMA.

INTRODUCCION

Entre las múltiples reacciones de los prepolímeros de uretano, existen reacciones con alcoholes como el 1,4-butanodiol, trimetilol propano; con aceites como el aceite de ricino, y con aminas como la metil-orto cloroanilina (MOCA). Esta última es una reacción comúnmente empleada para endurecer los prepolímeros de uretano, y así obtener un polímero con adecuadas propiedades físicas y químicas, tales como: dureza de la resina, resistencia al impacto, resistencia al desgarramiento, coeficiente δ resistencia dieléctrica y otras.

El objeto del presente trabajo, es el de desarrollar un "endurecedor" que permita substituir el empleo de la MOCA y nos permita obtener un polímero con propiedades físicas y químicas similares.

No vamos a ocuparnos de ver las reacciones y métodos de obtención del prepolímero, ya que consideramos que es una gama muy grande, debido a que se pueden obtener varios tamaños y formas del prepolímero, dependiendo del tamaño y forma del alcohol que se use, así como el reactivo que va-

ya a proporcionar el grupo NCO, que al final es el que --
reaccionará con el endurecedor para dar el polímero.

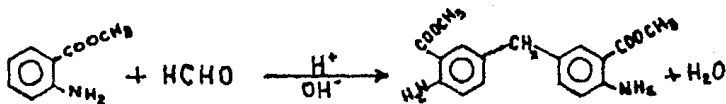
Por consiguiente solamente nos ocuparemos de investi-
gar la síntesis del endurecedor.

CAPITULO I

SINTESIS DE 5,5' METILEN BIS-METIL ANTRANILATO (MBMA) A PARTIR DE METIL ANTRANILATO (MA)

El proceso consiste esencialmente en hacer reaccionar MA con formaldehído en presencia de un ácido y posteriormente adicionar una base a la mezcla con el objeto de neutralizar el producto de reacción.

Dicho proceso se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



1) Selección del medio de reacción.

1.1 Síntesis de MBMA en medio acuoso

El MA, ácido clorhídrico y agua, se mezclan y se adiciona lentamente una solución de formaldehído, después de un período de tiempo con agitación continua, necesario para completar la reacción, la mezcla se diluye con agua y se neutraliza con una solución de amoníaco hasta un pH dentro del intervalo de 6 a 7. El producto se lava con agua y se seca con aire.

Rendimiento típico del proceso 93 %.

Observaciones:

Este proceso presenta varios inconvenientes. El rendimiento del mismo es bajo, debido a que se necesitan manejar grandes volúmenes de agua. La dilución en agua es necesaria para prevenir que la mezcla de reacción forme grandes esferas durante la adición del formaldehído, así como durante la etapa de neutralización con la solución de amoníaco. Si el agua utilizada para diluir la solución de formaldehído se adiciona a la mezcla MA-ácido clorhídrico en lugar de adicionarse al formaldehído, la formación de esferas ocurrirá poco después de que se adicione el formaldehído. Si la

mezcla de reacción no fuera diluida con agua antes de la etapa de neutralización con la solución de amoniaco, la formación de esferas en el producto ocurrirá de nuevo.

1.2 Síntesis de MBMA en Medio Metanol-Agua.

En este proceso se adiciona metanol a la mezcla MA-ácido clorhídrico; se calienta la mezcla y se adiciona lentamente la solución de formaldehído calentando a reflujo para completar la reacción; se diluye con agua y se termina la reacción neutralizando con solución de amoniaco. Se lava y se seca el producto.

Rendimiento típico de este proceso 95 %.

Observaciones:

Utilizando como medio de reacción metanol-agua, se logró incrementar el rendimiento del proceso. Solo se necesitó entre un 10 y 15% del volumen de agua utilizado en el proceso descrito en el punto 1.1. El problema de la formación de esferas en el producto se eliminó con el empleo de metanol, sin embargo, se encontraron trazas del producto de neutralización (cloruro de amonio) en las partículas de MBMA,

lo que impide que el MBMA pueda ser empleado en la fabricación de polímeros.

2) Determinación del Tamaño de Partícula del MBMA

El proceso empleado es muy similar al proceso descrito en el punto 1.2, a excepción de que se emplea una mayor cantidad de agua en la etapa de dilución. En este proceso también se varió el tiempo durante el que se adiciona la solución de amoniaco en la etapa de neutralización.

Rendimiento típico de este proceso 95 %.

Observaciones:

Se encontró que la velocidad con que se adiciona la solución de amoniaco durante la etapa de neutralización determina el tamaño de las partículas de MBMA. Si la solución de amoniaco se adiciona rápidamente, se forman gránulos de MBMA demasiado grandes que contienen trazas de cloruro de amonio. Se decidió mejorar el proceso de varias soluciones, una de las cuales fue la granulación del MBMA.

3) Granulación del MBMA

La granulación del MBMA fue vista como una forma de eliminar el paso final de secado, además de determinar el tamaño de partícula de MBMA adecuado.

El MBMA se granula siguiendo el método usual de granulación, que consiste en gotear lentamente MBMA fundido dentro de una vasija con agua fría, para dar gránulos de tamaño uniforme que se puedan secar fácilmente.

Observaciones:

Los experimentos de granulación, muestran que es un método enteramente practicable. El tamaño de los gránulos de MBMA se controla fácilmente variando la velocidad de adición del MBMA fundido.

4) Reducción de la Cantidad de Acido Clorhídrico Empleado

El proceso empleado es similar al proceso descrito en el punto 2, a excepción de que en este proceso se emplea una relación MA:HCl de 1:0.5 y no de 1:1 como la que se em-

pleó en los procesos anteriores. Esto reduce substancialmente la cantidad de cloruro de amonio formado durante la etapa de neutralización, y subsecuentemente, disminuye la contaminación del producto.

Rendimiento típico del proceso 95 %.

Observaciones:

Aunque el rendimiento del proceso se incrementa, y la contaminación del producto disminuye, se detectaron pequeñas cantidades de cloruro de amonio en el MBMA en algunas pruebas a escala planta piloto (no se detectaron en los experimentos a escala laboratorio). Se decidió reducir aún más la contaminación de cloruro de amonio hasta un nivel aceptable.

5) Reducción de la Contaminación de Cloruro de Amonio

Se estableció que el problema de la contaminación de cloruro de amonio era resultado de la etapa de neutralización, por lo que se decidió variar las condiciones en esta etapa, hasta reducirla a un nivel aceptable.

5.1 Dilución de la Solución de Amoniacó para la Neutralización

El proceso empleado es similar al que se menciona en el punto 4, a excepción de que el agua empleada en la dilución se adiciona a la solución de amoniacó que se emplea en la neutralización.

Observaciones:

Este proceso puede ser empleado eficientemente para la producción de MBMA a partir de MA. Los experimentos a escala la planta piloto tienen un rendimiento excelente y señalan que es conveniente el empleo de este proceso. Sin embargo, en experimentos a escala laboratorio se decidió investigar la posibilidad de emplear una base más fuerte para llevar a cabo la etapa de neutralización.

5.2 Substitución de Amoniacó por Hidróxido de Sodio

El proceso empleado es similar al que se menciona en el punto 4, a excepción de que se emplea una solución de Hidróxido de sodio, para neutralizar la sal MBMA.HCl.

Observaciones:

Los resultados de laboratorio muestran que el MBMA que se obtiene con este proceso, consta de pequeñas partículas uniformes y de excelente calidad. Por medio de los procedimientos analíticos, se comprobó que el producto estaba libre de cualquier sal contaminante.

CAPITULO II

DATOS EXPERIMENTALES DE LA SINTESIS DE METILEN BIS METIL ANTRANILATO (MBMA) A PARTIR DE ANTRANILATO DE METILO (MA).

1. SELECCION DEL MEDIO DE REACCION.

1.1 Síntesis en medio acuoso.

A) Síntesis a escala Laboratorio.

En un matraz de 500 ml de tres cuellos y provisto de agitador y termómetro, se mezclaron 75.5 g -- (0.5 moles) de Antranilato de Metilo (MA) grado técnico con 45 g de agua y 50 g (0.52 moles) de una solución de ácido clorhídrico al 32%. La mezcla se mantuvo con agitación, se enfrió hasta una temperatura de aproximadamente 15°C y se le adicionaron 220.6 g (0.25 moles) de una solución de formaldehído al 37%, empleando 20 minutos en dicha adición, manteniendo la temperatura entre 15 y 20°C.

Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a una temperatura de 40 - 45°C durante una hora y después se recalentó a una temperatura de 85-90°C durante media hora. Finalmente, se adicionaron -

250 ml de agua a la mezcla y se neutralizó hasta un pH dentro del intervalo de 6-6.5, empleándose 38 ml de una solución de hidróxido de amonio al 30%. El producto de reacción se filtró se lavó con 200 ml de agua y se secó con una corriente de aire a 75°C durante 22 horas.

Rendimiento 76.1 g (97%)

Punto de fusión 140 - 144°C

B) Síntesis a escala Planta Piloto.

| Material de carga | Cantidad | | |
|--------------------------------------|-----------|--------|---|
| MA (Metilantranilato) | 295.0 Kg | 257.4 | 1 |
| HCl (Solución al 32%) | 231.3 Kg | 196.84 | 1 |
| HCHO (Solución al 37%) | 80.0 Kg | 73.43 | 1 |
| NH ₄ OH (Solución al 28%) | 124.0 Kg | 136.27 | 1 |
| Agua | 1956.0 Kg | 1956.0 | 1 |

Procedimiento:

- 1) Se diluye la solución de formaldehído al 37%, adicionándole 785 l de agua.

- 2) Se diluye la solución de ácido clorhídrico al 32%, adicionándole 196 l de agua y posteriormente se vierte al reactor.
- 3) La solución diluida de ácido clorhídrico se enfría hasta una temperatura de 25°C y se le adiciona el MA durante un período de 90 minutos.
- 4) Se agita la mezcla MA-ácido clorhídrico durante 15 minutos y se le agrega la solución diluida de formaldehído, durante un período de 60 minutos.
- 5) Se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de 40°C y se mantiene con agitación durante 120 minutos.
- 6) Se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de 82°C y se mantiene con agitación durante 30 minutos.
- 7) Se enfría la mezcla de reacción a una temperatura de 70°C y se le agregan 975 l de agua.

- 8) Se continúa enfriando hasta una temperatura de 25°C y se ajusta a un pH dentro del intervalo - de 6 - 7, empleando la solución de hidróxido de amonio y se continúa con la agitación durante - 30 minutos.

- 9) Los sólidos se separan por centrifugación y se lavan con agua (3.5 l por minuto) durante 10 mi - nutos.

- 10) El producto se seca con una corriente de aire - caliente (75 - 80°C).

Rendimiento:

| | | |
|----------|------|-----------|
| Teórico | 100% | 307.07 Kg |
| Esperado | 93% | 285.30 Kg |
| Real | 96% | 296.19 Kg |

1.2 Síntesis de Metilen Bis Metil Antranilato (MBMA) en medio Metanol - Agua.

A) Síntesis a escala Laboratorio.

En un matraz de 500 ml de tres cuellos y provisto de agitador y termómetro, se mezclaron 75.5 g (0.5 mo-

les) de MA grado técnico con 59 g (0.52 moles) de una solución de ácido clorhídrico al 32% y 125 ml de metanol. La mezcla se mantuvo con agitación, y a una temperatura de 55°C, se agregan 20.3 g (0.25 moles) de una solución de formaldehído al 37%, empleando 15 minutos en dicha adición, manteniendo la temperatura constante. Una vez terminada la adición del formaldehído, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante una hora y posteriormente se enfrió hasta una temperatura de aproximadamente 50°C, por la adición de 60 ml de agua. Finalmente la mezcla de reacción se neutralizó hasta un pH dentro del intervalo de 6 - 6.5, empleando 40 ml de una solución de hidróxido de amonio al 30%, se agitó durante 30 minutos. El producto de reacción se filtró y se lavó con 200 ml de agua, secándose a 80°C durante la noche.

Rendimiento 31.0 g (98%)

Punto de fusión 142 - 146°C

B) Síntesis a escala Planta Piloto.

| Material de Carga | Cantidad | |
|--------------------------------------|----------|---------|
| MA (Metilantranilato) | 291 Kg | 280 l |
| HCl (Solución al 32%) | 231 Kg | 197 l |
| HCHO (Solución al 37%) | 78 Kg | 72 l |
| Metanol | 762 Kg | 965 l |
| NH ₄ OH (Solución al 28%) | 130 Kg | |
| Agua | 484.5 Kg | 484.5 l |

Procedimiento:

- 1) Se carga el metanol al reactor.
- 2) Se carga la solución de ácido clorhídrico, manteniendo la temperatura a un máximo de 55°C (requiere enfriamiento externo).
- 3) Se carga el MA a 54°C y posteriormente la solución de formaldehído con una velocidad de adición de 1 a 1.5 l/min.
- 4) Se eleva la temperatura hasta 70°C, y se mantiene a reflujo durante una hora.
- 5) Se enfría hasta 60°C.

- 6) Se agregan los 484.5 l de agua y se mantiene la temperatura de la mezcla a 30°C.
- 7) Se ajusta el pH de la mezcla hasta un valor de 7, adicionando la solución de formaldehído.
- 8) Se mantiene la agitación durante 60 minutos a una temperatura de 30°C.
- 9) El producto se seca con una corriente de aire 75 - 80°C.

Rendimiento:

| | | |
|----------|-------|------------|
| Teórico | 100% | 202.55 Kgs |
| Esperado | 95% | 287.58 Kgs |
| Real | 91.7% | 277.14 Kgs |

2. DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULA DEL METILEN BIS METIL ANTRANILATO (MBMA)

A) Escala laboratorio

En un matr az de 500 ml de tres cuellos y provisto de agitador y termómetro, se mezclaron 75.5 g (0.5 moles) de metilantranilato grado técnico con 59 g (0.52 moles)

de una solución de ácido clorhídrico al 32% y 125 ml de metanol. La mezcla se mantuvo con agitación, a una temperatura de 55°C y se le adicionaron 20.3 g (0.25 moles) de una solución de formaldehído al 37%, empleando 15 minutos en dicha adición y manteniendo la temperatura entre 55 - 60°C. Una vez terminada la adición del formaldehído, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante una hora, durante la cual el producto precipitó y posteriormente se enfrió hasta una temperatura de aproximadamente 50°C, por la adición de 64 ml de agua. Finalmente, la mezcla de reacción se neutralizó hasta un pH dentro del intervalo de 6 - 6.5 empleando 40 ml de una solución de hidróxido de amonio al 30%.

Rendimiento: 75.4 g (96%)

Punto de fusión: 142 - 146°C

B) Síntesis a escala Planta Piloto

| Material de carga | Cantidad | |
|--------------------------------------|-----------|----------|
| MA (Antranilato de Metilo) | 971.5 Kg | 935 1 |
| HCl (Solución al 32%) | 770.5 Kg | 654.9 1 |
| HCHO (Solución al 37%) | 260.1 Kg | 238.5 1 |
| Metanol | 1277.5 Kg | 1616.4 1 |
| NH ₄ OH (Solución al 28%) | 454 Kg | 518.6 1 |
| Agua de Apagado | 805.5 Kg | 805.5 1 |
| Agua de lavado | 150 Kg | 150 1 |

Procedimiento:

- 1.- Cargar al reactor el metanol y el ácido clorhídrico.
- 2.- A 58°C cargar el antranilato de metilo (después de la adición, la mezcla es clara).
- 3.- A la misma temperatura se carga el formaldehido.
- 4.- Elevar la temperatura a 68°C (70°C máximo) y poner a reflujo durante una hora.
- 5.- Enfriar a 66°C y agregar agua para apagar.
- 6.- Se comienza a agregar la solución amoniaca a una masa velocidad de 19 Kg/min y una temperatura de 51-55°C. (Después de adicionar 170 Kg de solución, la mezcla sigue clara).
- 7.- Se continúa agregando la solución amoniaca a la misma masa velocidad durante 7 minutos, la temperatura se eleva suavemente de 58 a 64°C (La mezcla empieza a tomar cierta turbidez). Se baja lentamente la masa velocidad a 11 Kg/min; cuando se han agregado 340 Kg de solución amoniaca, la temperatura ha subido a 69°C.
- 8.- Al concluir la adición de solución amoniaca, tenemos un pH de 8.

- 9.- Agitar durante una hora entre una temperatura de - 55-60°C.
- 10.- Filtrar en una caja de Nutche, y lavar cinco veces con agua a 65-70°C (cada lavado con un volumen de agua igual al de la caja).
- 11.- El producto se lleva a un secador de charolas con aire a 75-80°C.

Rendimiento:

| | | | |
|----------|-------|--------|----|
| Teórico | 100 % | 1007.8 | Kg |
| Esperado | 95 % | 959.75 | Kg |
| Real | 91.5% | 925 | Kg |

3. GRANULACION DEL METILEN BIS-METIL ANTRANILATO (MBMA)

El Metilen Bis-Metil Antranilato, se granula siguiendo las prácticas más comunes de granulación. Esto es, en nuestro caso, el tamaño de los gránulos del Metilen Bis-Metil Antranilato se puede variar dependiendo de la velocidad de adición del Metilen Bis-Metil Antranilato fundido. Después de la granulación, todo el material se pasa a través de una malla. Los finos se regresan al granulador o se funden para mantener la alimentación. De esta

manera se regula la medida de los gránulos. Este procedimiento se practicó a escala laboratorio y planta piloto.

El método de granulación por agua, requiere de el lento goteo de Metilen Bis-Metil Antranilato fundido, dentro de una vasija, agitando y enfriando con agua -- (0-15°C). Los límites de temperatura del agua deben ser mantenidos durante la granulación. El tamaño de partículas que se obtiene es uniforme. Secar a 70 - 80°C.

4. REDUCCION DEL ACIDO USADO

A) Síntesis a escala laboratorio

En un matraz de 500 ml de tres cuellos, se colocan 75.5g (0.5 moles) de Antranilato de Metilo y 125 ml de Metanol, a esto se agregan 28.6 g (0.25 moles) - de HCl al 32%. La mezcla se calienta a 60°C y se - adicionan 20.3 g (0.25 moles) de HCHO al 37%, el - tiempo de adición es de 15 minutos. La temperatura se mantiene entre 60-66°C, y se pone a reflujo durante una hora, en seguida se adicionan 64 ml de agua, con lo que la temperatura se abate hasta 50°C,

a esta temperatura se agregan lentamente 21 ml de solución de amoniaco al 30% durante un período de 30 minutos. La temperatura se mantiene entre -- 50-59°C. El pH final es de 7 - 7.5, la mezcla se agita entre 50-55°C durante 15 minutos, y se filtra en un Buchner. El producto se lava con tres - porciones de 150 ml de agua y se seca durante la noche a 80°C.

Rendimiento 74.6 g (95%)

Punto de fusión 138 - 144°C

B) SINTESIS A ESCALA PLANTA PILOTO

| Material de carga | Cantidad | | |
|-----------------------------|----------|----|---------|
| MA (Antranilato de Metilo) | 350.00 | Kg | 34.00 l |
| Metanol | 45.85 | Kg | 56.77 l |
| HCl (solución al 32%) | 13.17 | Kg | 11.35 l |
| HCHO (solución al 37%) | 9.53 | Kg | 8.70 l |
| Solución de amoniaco al 28% | 9.08 | Kg | 11.35 l |
| Agua de apagado | 29.50 | Kg | 29.50 l |

Procedimiento:

- 1.- Se carga el Metanol, agregar en un tiempo de dos minutos el ácido clorhídrico.

- 2.- Conectar un agitador a 70 rpm. A 51°C y durante 2.5 minutos se carga el Antranilato de Metilo, és ta adición ocasiona un descenso en la temperatura hatas 45°C. (Se muestrea y no hay indicios de sólidos).
- 3.- Calentar y agregar la solución de formaldehido en un periodo de 15 minutos.
- 4.- Reflujar a 72°C durante una hora.
- 5.- Se enfría a 52°C, luego se agrega el agua para diluir. Esto ocasiona que la temperatura baje hasta 45°C. (Se precipitan algunos sólidos, pero se re-disuelven al calentar a 50°C).
- 6.- A 58°C se carga la solución amoniaca a una relación masa velocidad de 0.275 kg/min. El pH es mayor de 6. Agitar durante 30 minutos.
- 7.- Filtrar en embudo de cerámica, lavar con dos o tres volúmenes de agua a 90°C.

Rendimiento:

| | | |
|----------|-------|------------------|
| Teórico | 100 % | 36.32 Kg |
| Esperado | 95 % | 34.5 Kg |
| Real | 77 % | 55.4 Kg (húmedo) |

o aproximadamente 27.7 Kg seco

5. DILUCION DE AMONIACO PARA NEUTRALIZACION

A) Síntesis a escala laboratorio

En un matraz de 500 ml de tres cuellos, se colocan 75.5 g (0.5 moles) de Antranilato de Metilo, y 125 ml de metanol, a esto se agregan 28.6 g (0.25 moles) de ácido clorhídrico al 32%; con la exotermia de la reacción y una pequeña ayuda, se lleva a 65°C y se adicionan 20.3 g (0.25 moles) de solución de formaldehído al 37% durante 15 minutos. La temperatura se controla entre 65 y 68°C. Reflujar durante una hora la mezcla, y después enfriar a 55°C. A esta temperatura se carga la solución amoniacal (compuesta de 20 ml de hidróxido de amonio al 30% más 64 ml de agua) esta adición se hace durante 90 minutos aproximadamente. La temperatura de neutralización se controla a 55 - 60°C. El pH es de 7.0. La mezcla se agita durante 30 minutos

a 50-55°C y se filtra en un Buchner. El producto se lava con 200 ml de agua a 60°C en tres porciones. Posteriormente se hace el secado con aire a 80°C durante la noche.

Rendimiento: 74.2 g (94%)

Punto de Fusión: 138 - 143°C

B) SINTESIS A ESCALA PLANTA PILOTO

| Material de Carga | Cantidad | | |
|----------------------------|----------|----|---------|
| MA (Antranilato de Metilo) | 34.96 | Kg | 34.06 l |
| Metanol | 45.85 | Kg | 56.77 l |
| HCl (solución al 32%) | 13.16 | Kg | 11.35 l |
| HCHO (Solución al 37%) | 9.5 | Kg | 8.7 l |
| Hidróxido de Amonio al 28% | 9.2 | Kg | 11.35 l |
| Agua | 29.5 | Kg | 30.28 l |

Procedimiento:

- 1.- Cargar el metanol y el ácido clorhídrico.
- 2.- Conectar un agitador a 135 rpm durante un período de seis minutos. Se carga el antranilato de Metilo manteniendo la temperatura a 54°C. (Se muestra obteniéndose una alícuota clara).

- 3.- Calentar a 70°C y agregar la solución de HCHO durante un período de 18 minutos.
- 4.- Refluja durante una hora a 65-71°C.
- 5.- Mezclar la solución amoniacal y el agua.
- 6.- Enfriar a 55°C y agregar la solución diluida de amoníaco a una relación masa velocidad de 300 g/min. La temperatura está entre 55-60°C.
- 7.- Agitar durante media hora. El pH es de 8.0 (debe de estar arriba de 6.0 para que la reacción sea completa).
- 8.- Filtrar en un embudo de cerámica. El producto se lava tres veces con agua a 60°C. Las partículas formadas son muy finas, de tamaño y forma regular.
- 9.- Punto de fusión 140 - 144°C.

Rendimiento:

| | | |
|----------|------|----------|
| Teórico | 100% | 36.3 Kg |
| Esperado | 95% | 34.5 Kg |
| Real | 89% | 32.23 Kg |

6. SUSTITUCION DE HIDROXIDO DE SODIO POR AMONIACO

Síntesis a escala Laboratorio.

En un matraz de 500 ml de tres cuellos se colocan 75.5 g (0.5 moles) de Antranilato de Metilo, y 125 ml de Metanol. A esto se agregan 28.6 g (0.25 moles) de HCl al 32%. La temperatura de la mezcla se eleva a - 65°C y entonces se adicionan 20.3 g (0.25 moles) de HCHO durante un periodo de 15 minutos. La temperatura se mantiene entre 65 - 71°C. En seguida se refluja durante una hora. Se enfría a 55°C y se agrega una solución diluida de hidróxido de sodio (Compuesto de 13 ml de NaOH al 50% más 80 ml de agua). La temperatura debe controlarse entre 50 - 55°C. pH final es de 7.0-7.5.

La mezcla se agita durante 15 minutos a 50°C y se filtra en un Buchner, el producto se lava con 200 ml de agua a 60°C y se seca a 80°C durante la noche.

Rendimiento: 74.6 g (95%)

Punto de fusión: 138-146°C.

CAPITULO III

SINTESIS DE 5.5' METILEN BIS-METIL ANTRANILATO (MBMA) A PARTIR DE ANHIDRIDO ISATOICO.

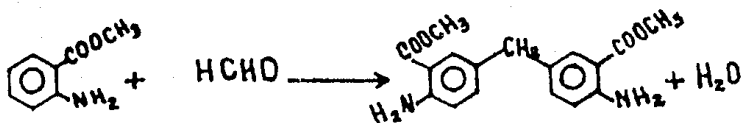
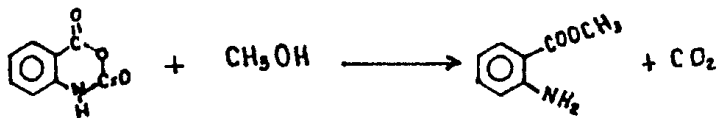
Debido a que el metil antranilato se fabrica a partir de anhídrido isatóico, y a su vez el metil antranilato se emplea para fabricar MBMA, se consideró de interés investigar la posibilidad de sintetizar MBMA a partir de anhídrido isatóico.

Como la síntesis de metil antranilato a partir de anhídrido isatóico está bien fundamentada y se cuentan con los elementos necesarios para llevarla a cabo, esta parte de la investigación se enfocó con el fin de determinar si el segundo paso del proceso (MA a MBMA) podía llevarse a cabo en la mezcla de reacción AI-MA, sin necesidad de aislar el metil antranilato.

El proceso consiste básicamente en hacer reaccionar anhídrido isatóico con metanol en presencia de una base, para formar metil antranilato. Posteriormente se adiciona una solución de formaldehído. Es necesario calentar a reflujo durante cierto tiempo, para complementar la reacción y después se diluye con agua. Se neutraliza con una

solución de hidróxido de amonio y finalmente se separa el producto por filtración, se lava y se seca.

La reacción que describe el proceso es la siguiente:



El primer paso (AI-MA) solo necesitó de pequeñas modificaciones para establecer el mejor proceso. En el segundo paso se evaluaron variables tales como: cantidad de metanol empleado, temperatura a la cual se lleva a cabo la adición del formaldehído, y temperatura de la etapa de neutralización. Se probó el empleo de una solución de paraformaldehído en lugar de la solución de formaldehído, y el empleo de ácido clorhídrico, empleando diferentes relaciones molares y soluciones de diferente concentración.

Observaciones:

Se determinó que con el empleo de una solución de paraformaldehído en lugar de la solución de formaldehído disminuye el rendimiento del proceso.

Se determinó que el empleo de ácido sulfúrico en lugar de ácido clorhídrico no afectan el rendimiento del proceso ni la calidad del producto.

El producto obtenido con este proceso fue más oscuro que el que se obtiene con el proceso MBMA a partir de metil antranilato.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

METODOS EXPERIMENTALES

(Anhídrido Isatoico a Metilen Bis Metil Antranilato)

A) Método de Laboratorio.

En un matraz de 3 bocas de 500 ml se colocan 81.5 g (0.5 moles) de Anhídrido Isatoico, 200 ml de metanol y una cantidad base de catalizador, la mezcla se calienta a 50-55°C durante media hora y se pone a reflujo por una hora. La solución se enfría aproximadamente a 40°C y en ese punto se adicionan 59.4 g (0.52 moles) de HCl al 32%, la solución se vuelve a llevar a 55°C para agregar 20.3 g (0.25 moles) de formaldehído al 37%, esta adición se hace en un período de 20 minutos, seguido por una hora de reflujo. Posteriormente se lleva a 60° donde se adicionan 64 ml de agua. La mezcla de reacción se estabiliza a 50°C y se agregan 40 ml de amoniaco al 30% durante 15 minutos. Se produce un producto aceitoso pesado, pero gradualmente se va convirtiendo en gránulos. pH final igual a 8. La mezcla se agita por 15 minutos a 55°C y se filtra en un Buchner. El producto se lava con 200 ml de agua a 60°C y se seca con aire en un horno a 89°C durante la noche.

Rendimiento 76.4 g (97%). Punto de fusión 134-142°C.

B) Prueba en Planta Piloto.

| <u>Material</u> | <u>Kgs.</u> | <u>Litros</u> |
|------------------------------|-------------|---------------|
| Cargas: | | |
| IA (Anhídrido Isatoico) | 40.86 | - |
| Metanol | 63.56 | 79.5 |
| Cantidad Base de Catalizador | 0.726 | - |
| HCHO (37%) | 10.17 | 9.45 |
| HCl (32%) | 31.55 | 27.25 |
| Amoniaco Acuoso (28%) | 17.48 | 18.55 |
| Agua de Apagado | 11.8 | 11.75 |

- 1.- Cargar metanol y carga base de catalizador.
- 2.- Calentar a 40°C y cargar Anhídrido Isatoico.
- 3.- Calentar a 42°C (a reflujo ligero presenta gran cantidad de espuma).
- 4.- Agitar durante una hora, calentar a 55°C.
- 5.- Reflujar durante una hora (temperatura máxima alcanzada 67°C).
- 6.- Enfriar a 50°C y cargar el HCl, la temperatura asciende a 55°C.
- 7.- A 53°C se carga el HCHO a una relación masa/tiempo de 0.5 kg/min. al terminar la carga, la temperatura es de 56°C.
- 8.- Agitar durante 30 minutos a 55 - 60°C.
- 9.- Reflujar 90 minutos a 70°C, la temperatura final de reflujo es de 77°C.

- 10.- Enfriar a 50°C el producto se vuelve espeso, cosa que no se esperaba.
- 11.- Se carga el agua de apagado.
- 12.- A 35°C se carga lentamente el amoniaco.
- 13.- Se muestrea y el pH está entre 7 - 8.
- 14.- Se lleva a 30°C y se agita por una hora.
- 15.- Filtrar en embudo de cerámica y lavar con 3 volúmenes de agua.
- 16.- Secar a 70 - 80°C.

Rendimiento:

| | | | | |
|----------|-------|---|-------|----|
| Teórico | 100 % | - | 39.1 | kg |
| Esperado | 95 % | - | 37.15 | kg |
| Real | 78 % | - | 30.39 | kg |

CON ACIDO SULFURICO

Esta prueba se incorpora con el objeto de refinar la ruta Antranilato de Metilo a Metilen Bis Metil Antranilato. Se colocan en un matraz de tres bocas de 500 ml 81.5 (0.5 moles) de Anhídrido Isatoico, 145 ml de metanol y una cantidad base de catalizador. La mezcla se calienta a 40 - 45°C agítandola durante una hora, y se refluja una hora más. La mezcla se enfría a 50°C y se adicionan rápidamente - 76.6 g (0.25 moles) de ácido sulfúrico al 32%, se nota muy poca exotermia. En seguida se calienta a 55°C y se le adicionan en un lapso de 15 minutos - 20.3 g (0.25 moles) de HCHO al 37%. La solución se refluja durante una hora se enfría a 55°C, se agrega durante media hora una solución diluida de amoniaco (compuesta de 45 ml de NH₃ al 30% con 64 ml de agua). La temperatura se mantiene entre 50 - 55°C durante 15 minutos y se filtra en Buchner. El producto se seca a 80°C durante la noche.

Rendimiento 69.5 g (89%). Punto de fusión 134-144°C.

CAPITULO V

PROCEDIMIENTOS ANALITICOS

Los procedimientos analíticos que se probaron para determinar la calidad del MBMA que se obtuvo empleando los diferentes procesos desarrollados fueron los siguientes :

1.- Punto de Fusión.

El intervalo del punto de fusión del MBMA es típicamente de 138-145°C. Como el MBMA no es un sólido cristalino, el punto de fusión no es muy útil para determinar su pureza.

2.- Espectro Infrarojo.

El espectro infrarojo del MBMA, se encontró de gran utilidad para detectar trazas de cloruro de amonio en el producto, debido a la prominencia de las bandas que produce en el espectro.

3.- Prueba de Cloruro.

La presencia de iones cloruro en una muestra de MBMA, se puede detectar empleando un electrodo específico de ión cloruro. Durante el proceso conviene hacer esta prueba para de

terminar la concentración de cloruro durante los lavados de MBMA con agua, que deberán continuarse hasta que la concentración de dicho ión se encuentre en un nivel aceptable.

4.- Prueba de Fusión.

La prueba de fusión consiste en fundir a 160-170°C, una muestra de 20 g de MBMA seco en un frasco de 100 ml, para determinar las materias insolubles.

5.- Prueba de Cloroformo.

La prueba de cloroformo consiste en disolver y calentar una muestra de 20 g de MBMA seco en 100 ml de cloroformo y una vez disuelto el MBMA se detectan las partículas insolubles. Esta prueba puede emplearse para detectar el cloruro de amonio, debido a que este es insoluble en cloroformo.

6.- Volátiles, Humedad y Cenizas.

Los volátiles se determinaron por diferencia de peso de una muestra de 5 g de MBMA antes y después de ser calentados a 100°C durante dos horas.

Los valores de por ciento de humedad se determinaron em-

pleando las técnicas estándar de Karl - Fisher.

La prueba de cenizas se llevó a cabo empleando el estándar de cenizas no-sulfatadas.

B I B L I O G R A F I A

BRUINS PAUL F.
POLIURETHANE TECHNOLOGY
INTERSCIENCE PUBLISHERS
USA 1969

DOMBROW BERNARD A.
POLIURETHANES
REINHOLD PUBLISHING CORPORATION
USA 1965

LEE HENRY
NEVILLE KRIS
HANDBOOK OF EFOXY RESINS
Mc GRAW-HILL
MEXICO 1967

BIKALES NORBERT M.

GAYLORD NORMAN G.

MARK HERMAN F.

ENCYCLOPEDIA OF POLIMER SCIENCE AND TECHNOLOGY

VOLUME 1

INTERSCIENCE PUBLISHERS

EDITORIAL BOARD

LONDON 1964

MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA

VOL 48/No. 10A

1971 - 1972