

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 25546

(54)

Procédé de fabrication de bis (méthylantranilate) de méthylène.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 101/48; B 01 J 21/08, 21/12; C 07 C 99/00.

(22)

Date de dépôt..... 2 décembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA*, 3 décembre 1979, n° 099,779.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 19-6-1981.

(71)

Déposant : Société dite : *TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION*, résidant aux *EUA*.

(72)

Invention de : *Edward Thomas Marquis et Ernest Leon Yeakey*.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : *Société de protection des inventions*,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à la fabrication du bis(méthylanthranilate) de méthylène.

Le bis(méthylanthranilate) de méthylène est utile en tant qu'agent de cuisson du type amine dans de nombreuses applications telles que la cuisson 5 de résines époxydes ou en tant qu'allongeur de chaînes dans les compositions d'uréthane.

Le composé est le plus souvent préparé par réaction du formaldéhyde sur le méthylanthranilate en 10 présence d'acide acétique pour obtenir un produit intermédiaire.

L'acide acétique est alors éliminé soit par distillation soit par neutralisation et l'on ajoute alors de l'acide chlorhydrique pour agir sur le produit 15 intermédiaire et fournir le bis(méthylanthranilate) de méthyle. L'acide chlorhydrique à son tour doit être éliminé par neutralisation.

Les inconvénients à utiliser le schéma qui vient d'être décrit sont évidents. En premier lieu 20 l'utilisation des deux liquides acides comportent des inconvénients de manipulation et de sécurité. En second lieu il faut absolument neutraliser les acides ce qui conduit à la production de sels indésirables dont il faut absolument se débarrasser sans danger pour 25 l'environnement. Par ailleurs il faut utiliser des appareils résistants à la corrosion d'un prix de revient relativement élevé, surtout lorsqu'on utilise un acide fort comme l'acide chlorhydrique.

Enfin, comme indiqué ci-dessus, le procédé 30 dans son ensemble comporte plusieurs étapes ce qui augmente encore l'ensemble des frais.

Ce sera donc un gros avantage dans la technique que de pouvoir fabriquer du bis(méthylanthranilate) de méthylène par un procédé efficace à une étape sans 35 utiliser d'acides corrosifs devant être neutralisés

ensuite afin d'isoler le produit désiré.

D'autres buts de l'invention apparaîtront ci-après.

5 Cette invention se rapporte à un procédé satisfaisant à la fabrication du bis(méthylanthranilate) de méthylène par condensation d'anthranilate de méthyle sur le formaldéhyde dans lequel la condensation est effectuée en présence d'un catalyseur de silice.

10 Lorsque l'on utilise un catalyseur solide de silice tel qu'un catalyseur silice-alumine, l'ensemble de la réaction s'effectue en un procédé convenable à une étape qui conduit directement au bis(méthylanthranilate) de méthylène. Le catalyseur de silice est alors filtré à partir du produit et est
15 soit réutilisé s'il est suffisamment actif ou jeté (le volume étant traitable). Normalement il est réutilisé.

Pour obtenir le produit souhaité on utilise au moins deux moles de méthylanthranilate par mole de formaldéhyde.

20 Habituellement, on utilise un excès molaire de méthylanthranilate. Ainsi, le rapport du méthylanthranilate au formaldéhyde est actuellement compris entre 2:1 et 6:1, et le plus souvent il est compris entre 2 à 4 moles de méthylanthranilate par mole de
25 formaldéhyde.

Le catalyseur solide de silice peut être choisi parmi une grande variété de substances de ce type comprenant la silice-alumine et d'autres argiles acides ainsi que des catalyseurs acides facilement
30 filtrés tel que l'acide phosphorique sur la silice. Habituellement la quantité de catalyseur est comprise entre 0,01 et 4 % en poids par rapport au poids des réactifs. De préférence, la quantité de catalyseur utilisée est comprise entre 0,01 et 3 % en poids.

35 On peut effectuer la réaction à la pression

atmosphérique ou à des pressions inférieures ou supérieures. Habituellement, la réaction est conduite à une pression comprise entre 3,4 et 136,1 bars.

En outre, la température de réaction peut s'effectuer dans une large gamme de températures dépendant d'autres variables tels que la pression, le type du catalyseur utilisé et le rapport molaire du formaldéhyde à l'anthranilate de méthyle. Toutefois, habituellement, la température de la réaction est comprise entre 100°C et 300°C.

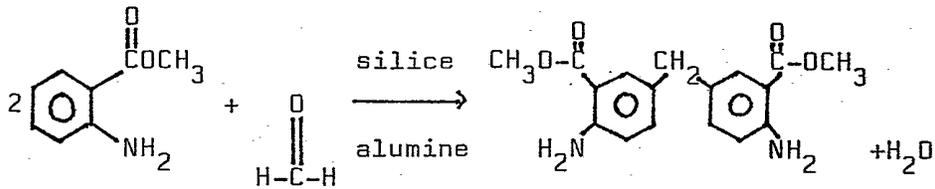
En outre, la réaction peut être effectuée avec ou sans solvant. Si on utilise un solvant il s'agit habituellement d'un milieu solvant aqueux ou d'un mélange d'un solvant organique hydrophile et d'eau.

En utilisant le catalyseur conforme à l'invention le procédé est mis en oeuvre suivant une technique simple à une étape. En outre, il ne comporte pas de neutralisation comportant des problèmes d'extraction et d'élimination de sel. Tous les problèmes de corrosion inhérents à l'utilisation d'un acide fort tel que l'acide chlorhydrique sont éliminés. Le catalyseur lui-même peut être éliminé simplement par filtration du produit chaud de la réaction. Enfin, puisque l'on peut effectuer la réaction dans une unité en acier au carbone plutôt que dans une unité résistant à la corrosion plus chère, l'ensemble du procédé est très amélioré du point de vue économique.

L'invention est illustrée de façon typique par l'exemple donné ci-après qui est donné à simple titre illustratif sans aucun caractère limitatif.

Exemple.

Préparation du bis(méthylanthranilate) de méthylène (III).



anthranilate + formaldéhyde \longrightarrow bis(méthylanthranilate)
 de méthyle (formaline) de méthyle
 (I) PM = 314
 (III)

10

Dans un autoclave en acier inoxydable d'un litre équipé d'un agitateur on a ajouté 604 g d'anthranilate de méthyle (4,0 moles obtenues auprès de la Sherwin Williams Corp.), 75 ml de 37 % en poids de formaline (1,5 mole de formaldéhyde), et 18,1 g de Aérocat Silica Alumina TA (American Cyanamid Co.). On a balayé l'autoclave par un courant d'azote, on l'a fermée de façon étanche et chauffée à 200°C, et maintenue à cette température pendant 3 heures tout en mélangeant.

20 On a filtré le mélange réactionnel à chaud pour éliminer le catalyseur, et on l'a stripé pour éliminer l'eau et l'anthranilate de méthyle n'ayant pas réagi. Le stripage a eu lieu sous un vide élevé (1 à 2 mm) à une température de four pouvant atteindre 200°C. Après mélange, le produit restant pesait 275,0 g. Le rendement était de 275/314 = 88 % de la théorie.

25

La teneur en amine titrable totale du produit était de 6,42 meq/g. (Théorie = 6,37 meq/g). Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire supportaient la structure III. La chromatographie par imprégnation du gel indiquait que 96,59 % du produit était une substance ayant une dimension moléculaire similaire au produit dimère (III), et que 3,41 % étaient de plus petite dimension.

30

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication du bis(méthylanthranilate) de méthylène par condensation de l'anthranilate de méthyle sur le formaldéhyde caractérisé essentiellement en ce que la condensation est effectuée en présence
5 d'un catalyseur de silice.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le catalyseur de silice est un catalyseur silice-alumine.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la condensation est effectuée à une température comprise entre
10 100 et 300°C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la condensation est effectuée à une pression comprise entre
15 3,4 et 136,1 bars.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur est utilisé en quantité comprise entre 0,01 et 4 % en poids
20 par rapport au poids des réactifs.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que la quantité de catalyseur est comprise entre 0,01 et 3 % en poids.