

18 3521 .

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case 8902
=====



183521

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos
"del ácido tereftálico".

=====

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

domiciliados en Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos de ácido tereftálico.

- Hasta ahora se han venido obteniendo los ésteres glicólicos de ácido tereftálico, calentando glicol etilénico con ácido tereftálico, en presencia o ausencia de un conocido catalizador de esterificación, o calentando glicol etilénico con un éster alifático de reducido peso molecular del ácido tereftálico, por ejemplo, tereftalato metílico en presencia de un catalizador de intercambio de éster. Estos procedimientos consisten en calentar la mezcla de reacción a elevadas temperaturas, usualmente a unos 200° C. y son especialmente útiles como fases
- 5.
 - 10.



15. iniciales para la obtención de ésteres de elevada polimerización mediante operaciones que comprenden otro calentamiento de los ésteres glicólicos simples que se han formado en primer lugar. A menos que se tomen precauciones especiales durante la operación de estos procedimientos, se forman ésteres polímeros, por lo menos
20. en alguna cantidad, simultáneamente con la formación de ésteres glicólicos simples de ácido tereftálico; los ésteres polímeros pueden extraerse muy difícilmente de los ésteres simples. Así, pues, cuando se requiere obtener
25. ésteres de glicol simples de ácido tereftálico, especialmente bis-(β -hidroxietilo)-tereftalato, será conveniente disponer un procedimiento en el que la formación de ésteres polímeros no tenga lugar simultáneamente con la formación de ésteres simples.

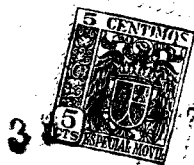
30. La presente invención se refiere especialmente a un nuevo procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos de ácido tereftálico que consiste en emplear óxido etilénico como material esterificante y que impide la posible formación de todo ester polímero durante la formación de los ésteres simples.

35. Según la presente invención se establece un procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos etilénicos de ácido tereftálico que consiste en hacer reaccionar óxido etilénico con ácido tereftálico a una elevada temperatura en un medio acuoso y en presencia

40. de una reducida proporción de un tereftalato que se disuelve en dicho medio acuoso.

El medio acuoso es de preferencia, agua, pero puede contener una proporción de uno o más de otros materiales, por ejemplo, un agente para disminuir la formación

45. de espuma, tal como el que se obtiene condensando cresol



- oetilico con óxido etilénico. La proporción de medio acuoso para los reactivos no es crítica, pero de preferencia la cantidad de medio acuoso deberá ser la suficiente para formar con el ácido tereftálico una mezcla que pueda ser agitada por las instalaciones de agitación conocidas. También será conveniente que la cantidad de medio acuoso utilizada sea lo suficiente para mantener en solución a la elevada temperatura empleada, el producto principal del procedimiento.
- 50.
55. El tereftalato puede añadirse al medio acuoso tal y conforme es y/o puede formarse por reacción de una proporción de ácido tereftálico con una sustancia que forme un tereftalato acuosoluble con ella. Tereftalatos especiales que pueden emplearse incluyen los tereftalatos metálicos alcalinos, por ejemplo, tereftalatos sódico y potásico, tereftalatos amónicos y tereftalatos amínicos, por ejemplo, los que se forman de la piridina y de la N:N-dimetilolanilina. Las sustancias que pueden emplearse para formar los tereftalatos en el medio de reducción comprenden una base o sal de reacción alcalina o un metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico y borato sódico, amoníaco o sales de amoníaco y aminas. Si se desea, puede emplearse un tereftalato mezclado o más de un tereftalato.
- 60.
- 65.
70. En un modo conveniente de ejecutar el procedimiento objeto de la presente invención, se agita ácido tereftálico con una cantidad suficiente de agua para obtener una mezcla amasable, se añade un tereftalato acuosoluble o se forma añadiendo a la mezcla un material que forme tereftalato, por ejemplo, una base orgánica o inorgánica, se calienta la mezcla a la temperatura convenientemente elevada y se mantiene a esta temperatura
- 75.



- mientras se hace pasar por ella una corriente de óxido etilénico. Usualmente, se hace pasar óxido etilénico en la
80. mezcla hasta que prácticamente nada del ácido tereftálico que había presente al principio permanece como sólido en el medio de reacción es decir, hasta que se obtiene prácticamente un líquido claro. El paso del gas y del agente de agitación se interrumpen y, si es necesario, después de
85. haberse filtrado todo sedimento, el líquido caliente se refrigera o se deja enfriar. Al refrigerarse se separa del líquido un sólido cristalino blanco que es o consiste esencialmente en bis-(β -hidroxietilo)-tereftalato. El sólido cristalino puede recogerse y purificarse por
90. cualesquiera métodos conocidos. Usualmente, el sólido se purifica por cristalización en agua caliente por cuyo medio se cristaliza rápidamente. Un poco de álcali o una sal de reacción alcalina, tal como carbonato sódico, se podrán añadir al agua que se emplee para la cristalización
95. del producto para retirar cualesquiera sustancias que no estuvieran completamente esterificadas, por ejemplo, β -hidroxietilo-hidrógeno-tereftalato y que pudieran estar presentes como impurezas. Potestativamente, se podrá emplear un álcali acuoso o una solución de sal de
100. reacción alcalina para lavar el producto. Ulteriores cantidades del producto pueden retirarse de los líquidos acuosos que quedan después de la separación del producto cristalino y/o estos líquidos pueden emplearse para formar algunos o todos los medios acuosos para una operación subsiguiente,
105. si se desea, después de una operación de concentración.

Una elevada temperatura apropiada es usualmente entre 60° - 120° C., puesto que dentro de esta proporción se obtienen los mejores rendimientos del éster deseado. Preferentemente, la temperatura está dentro de la



110. proporción de 95% - 100% O.

El procedimiento objeto de la presente invención puede ejecutarse a presión normal, reducida o elevada.

Cuando se opera a una elevada presión, el óxido etilénico puede emplearse en forma de líquido, y, si se desea, la

115. presión requerida puede obtenerse con ayuda de un gas inerte, tal como ázoe. Una presión elevada conveniente es de 50 a 100 libras por pulgada cuadrada.

Las condiciones en que se lleva a cabo las operaciones descritas anteriormente, can, según queda dicho

120. bis - (β -hidroxietilo)-tereftalato, como producto principal y es preferible que las condiciones operatorias estén elegidas de tal modo que den lugar a la formación y aislamiento de este producto en buen rendimiento. La formación de

125. este producto consiste en la reacción de óxido etilénico con el componente de tereftalato de la mezcla de reacción, y, simultáneamente, la conversión gradual del ácido tereftálico sólido en forma reactiva similar. Así, pues, el empleo de una cantidad muy pequeña de tereftalato en la mezcla de reacción inicial sería suficiente para la

130. conversión de una gran cantidad de ácido tereftálico en bis-éster, siempre que se introduzca una cantidad apropiada de óxido etilénico en la zona de reacción. En la práctica, si se emplea una proporción muy reducida de tereftalato, la reacción tiene lugar muy lentamente. Por otra parte,

135. si se emplean grandes proporciones de tereftalato, después de la formación de proporciones relativamente pequeñas del bi-éster, el medio de reacción se hace tan alcalino que predominan reacciones hidrolíticas desperdiciables.

140. Se han obtenido buenos resultados cuando se emplea una proporción de tereftalato que da en la mezcla de reacción



- inicial una proporción de cationes con las moléculas de ácido tereftálico (tal como en forma de tereftalato) de entre 1:5 y 1:2. Si se desea puede emplearse una proporción más elevada de tereftalato, pero como la proporción aumenta de modo que la proporción de cationes a moléculas de ácido tereftálico en la mezcla de reacción inicial se aproxima a 1:1, así el rendimiento de bis-(β -hidroxi-etilo)-tereftalato obtenido disminuye y aumentan los rendimientos de β -hidroxi-etilo hidrógeno tereftalato obtenidos. Cuando se emplee una mezcla de reacción inicial que no contenga tereftalato, la esterificación del ácido tereftálico es negligible.
- 145.
- 150.

- La presente invención establece un sencillo procedimiento de fase única y económico para la obtención de bis-(β -hidroxi-etilo)-tereftalato de un grado de pureza que no ha sido fácil conseguir hasta ahora. Este material es un excelente material de partida para la producción de ésteres de elevada polimerización más especialmente por la facilidad con que se convierte en ésteres de elevada polimerización de consistente calidad y estabilidad.
- 155.
- 160.

La invención se ilustra, pero no se limita, en los siguientes Ejemplos en los que las partes van expresadas en peso.

165. EJEMPLO 1.

- En un recipiente provisto de un agitador se pone una mezcla de 50 partes de ácido tereftálico, 6,72 partes de hidróxido potásico y 415 partes de agua, pasando un tubo de admisión de gas por debajo de la superficie del agua y una salida de gas que pasa a través de ^{un} condensador a reflujo. Comienza la agitación, el recipiente y el
- 170.



175. contenido se calientan y se mantienen a una temperatura de 100° C. y se pasa óxido etilénico durante 11 horas. Se obtiene un líquido prácticamente claro. El líquido caliente se filtra separándolo de un vestigio de sedimento y se deja enfriar. Al refrigerarse se separa un sólido blanco cristalino; este se recoge por filtración se lava con agua caliente y se seca. El procedimiento así obtenido es bis-(β -hidroxietilo)-tereftalato; tiene un punto de fusión de 109° C. y el rendimiento es de 36.8 partes.

EJEMPLO 2.

185. Se trata durante 20 horas con óxido etilénico del modo descrito en el ejemplo 1, una mezcla de 50 partes de ácido tereftálico, 4.9 partes de piridina y 400 partes de agua. Se obtienen 52 partes de bis-(β -hidroxietilo)-tereftalato de punto de fusión 108° C.

EJEMPLO 3.

190. Una mezcla de 332 partes de ácido tereftálico, 800 partes de agua y 20 partes de hidróxido sódico se colocan en un recipiente a presión de acero inoxidable provisto de un agitador, de un dispositivo para ir añadiendo ázoe, de dispositivos para añadir óxido etilénico líquido, de dispositivos para medir la presión, de una válvula de seguridad dispuesta para operar a 150 libras por pulgada cuadrada, de un dispositivo para la calefacción y de un escape. Este se cierra, el agitador arranca, se añade ázoe a una presión de 50 libras por pulgada cuadrada, la temperatura del contenido del
195. recipiente se pone y se mantiene a 95° C., y se introducen 242 partes de óxido etilénico líquido dentro del
200. recipiente por medio de gas ázoe a una presión de 50-100 libras por pulgada cuadrada durante 15 minutos.

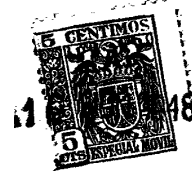


Se continua la agitación durante 5 minutos más.

205. El aliviadero o desagüe se abre y la solución caliente vá cayendo en un filtro donde se filtra separándolo del ácido tereftálico que no ha reaccionado: el recipiente se lava con un poco de agua caliente y el filtrado y el lavado se combinan, se recogen y se dejan enfriar. Al refrigerarse se separa un sólido blanco cristalino; este se recoge por filtración, se lava con agua y se seca. El material obtenido de este modo es bis-(β -hidroxietilo)-tereftalato^{bruto} y el rendimiento es 270 partes.
215. El material obtenido de este modo está contaminado con un poco de β -hidroxietilo hidrógeno tereftalato, y puede purificarse suspendiéndole en 1000 partes de agua, añadiendo suficiente carbonato sódico para dar una persistente coloración roja al papel de ensayo Amarillo brillante, se filtra el sólido, y se cristaliza con 2000 partes de agua hirviendo. De este modo se obtienen 180 partes de bis-(β -hidroxietilo)-tereftalato puro con punto de fusión 109° C.
225. Acidulando el lavado de carbonato sódico se obtiene un precipitado coloidal de β -hidroxietilo hidrógeno tereftalato. Cuando se cristaliza con agua hirviendo éste dá 10 partes de un sólido cristalino blanco de punto de fusión 180° C.

N O T A

230. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en
235. Inglaterra con fecha 9 de mayo de 1947, nº 12585/47,



acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España:

245. "Procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos del ácido tereftálico"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos del ácido tereftálico, caracterizado porque se pone en contacto óxido etilénico con ácido tereftálico

250. a una elevada temperatura en un medio acuoso y en presencia de una pequeña proporción de un tereftalato que se disuelve en dicho medio acuoso.

2º.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el medio acuoso es agua.

255.

3º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura elevada está dentro de la proporción de 60º - 120º C., preferentemente dentro de la proporción de 95-100º C.

260.

4º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplea una proporción de tereftalato que da en la mezcla de reacción inicial una proporción de cationes a moléculas de ácido tereftálico (tales como en forma de tereftalato) de entre 1 : 5 y 1 : 2 .

265.

5º.- Procedimiento según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, como queda descrito y especificado asimismo en los Ejemplos precedentes.

270.

6º.- Procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos del ácido tereftálico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid 30 de abril de 1948
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.
Por Poder de J. GÓMEZ ACEA