



202917

C E R T I F I C A D O

D E

A D I C I O N

202917

por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL, Nº 202.871, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOESTERES DE ACIDO TEREFALICO", a favor de la firma alemana, IMHAUSEN & Co., G.M.B.H., de Witten/Ruhr (Alemania), Munzstrasse 92a.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente certificado de adición se refiere al objeto de la patente principal, nº 202.871, por "Procedimiento para la preparación de monoésteres de ácido tereftálico, en el cual son oxidados ésteres de ácido p-tolúilicos con oxígeno elemental, o gases que contienen oxígeno, a temperatura aumentada, eventualmente bajo presión, ventajosamente, en presencia de catalizadores como sales de metales pesados.

5.

10.

15.

Ahora bien, en el desarrollo ulterior de este procedimiento para la preparación de monoésteres de ácido benzodicarboxílicos, se ha encontrado, que se puede convertir por oxidación, asimismo, los ésteres del ácido o-tolúilico de modo, en principio, idéntico, en derivados del ácido ftálico. Si bien la oxidación del éster de ácido o-tolúilico con oxígeno elemental, o gases conteniendo oxígeno, transcurre de



202917

- un modo considerablemente más lento, que la de los correspondientes ésteres de ácido p-tolúilicos, bajo las mismas condiciones y, aunque no conduzca a monoésteres de ácido o-ftálicos puros, sino a mezclas de estos ésteres con ácido ftálico libre y su anhídrido, ofrece el procedimiento según el invento, no obstante, considerables ventajas en comparación con la oxidación del ácido o-tolúilico libre, el cual, en fase líquida, es oxidado todavía mucho más despacio. Además, tiene por consecuencia la realización práctica de la oxidación del
5. ácido o-tolúilico libre, debido a su elevado punto de fusión, considerables dificultades y la separación de los derivados del ácido ftálico de los productos intermedios de oxidación y del material de partida no puede llevarse a cabo de un modo técnicamente sencillo. Por otra parte, resulta bastante sencillo llevar a cabo la oxidación de los ésteres de ácido o-tolúilicos, líquidos asimismo a temperatura normal, y también la separación de los derivados de ácido o-ftálico de la mezcla de oxidación, no ofrece dificultades, puesto que están sólidos a temperatura normal, estando solamente limitadamente solubles en los ésteres de partida y en los productos intermedios de oxidación, de manera que pueden ser separados después del enfriamiento más o menos marcado de la mezcla reaccional, por ejemplo, a 30 - 50°, por simple filtración.
10. El procedimiento según el invento resulta particularmente apropiado para la oxidación de éster metílico de ácido o-tolúilico, si bien pueden convertirse por oxidación, asimismo, los ésteres del ácido o-tolúilico con otros alcoholes, particularmente, los inferiores, alifáticos, en mezclas de ácido ftálico y su anhídrido, con los correspondientes monoésteres de ácido ftálicos.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



202917

La temperatura, a la cual se lleva a cabo la oxidación con oxígeno, o gases que contienen oxígeno, puede oscilar en amplios límites, quedando situada prácticamente entre aproximadamente 80 y 250°, ventajosamente entre alrededor de 110 y 200°. Por aumento de presión es aumentada la velocidad reaccional; asimismo, permite un aumento de presión, aumentar la temperatura reaccional, sin que se deba abandonar el trabajo en fase líquida. Convenientemente son enfriados los gases de escape de la oxidación, haciendo retornar el condensado que se va segregando, después de la separación del agua formada, al recipiente de oxidación.

Como catalizadores resultan adecuados los conocidos para oxidaciones con oxígeno gaseoso, particularmente las sales de metales que están aptas, como cobalto, manganeso, hierro, o mercurio, para presentarse en diversos grados de valencia. Como particularmente apropiadas se han mostrado las sales del cobalto con ácido toluílico, o bien con ácidos grasos inferiores, especialmente con la mezcla de ácidos grasos de primer jugo con 6-12 átomos-C que se van presentando en la oxidación de parafina.

Los productos reaccionales que se originan en la oxidación de los ésteres de ácido o-toluílicos, particularmente del éster metílico, que consisten en ácido ftálico libre, anhídrido de ácido ftálico, y monoéster de ácido ftálico, se van segregando al enfriar en forma fácilmente filtrable, y pueden liberarse por simple lavado con un disolvente orgánico, por ejemplo, metanol, fácilmente de mezcla de oxidación adherida. Las porciones de la mezcla de oxidación que han quedado líquidas, pueden ser ulteriormente oxidadas inmediatamente con el catalizador disuelto en las mismas, convenientemente



202917

temente después de adición de éster de ácido o-tolúilico fresco. El alcohol metílico utilizado para el lavado de los derivados de ácido ftálico segregados por cristalización, es utilizado, convenientemente, sin elaboración ulterior, para la esterificación del ácido o-tolúilico, que sirve de material de partida.

5.

La elaboración ulterior de la mezcla obtenida como producto reaccional, depende de la finalidad de empleo; así puede ser transpuesto mediante esterificación posterior con el alcohol empleado para la esterificación del ácido tolúilico, totalmente en ésteres de ácido ftálicos, que son fáciles de purificar enteramente, en caso dado, por destilación. Con conveniente determinación del componente alcohólico, se puede separar el producto reaccional, asimismo, de un modo directo, por destilación, o respectivamente, sublimación, en cuya operación se va transformando el ácido ftálico en su anhídrido.

10.

15.

EJEMPLO

1000 g de éster metílico de ácido o-tolúilico son mezclados con 2 g de las sales cobálticas de los ácidos grasos con 6-10 átomos-C y oxidados con 1 L de aire/min. a 130-140°. Se trabaja bajo reflujo, haciendo retornar el condensado después de la segregación del agua reaccional, en el recipiente de oxidación. Al cabo de 68 horas ha subido la cifra de acidez de 0,5 a 142, la cifra de saponificación de 373 a 481. El oxidato es enfriado y los cristales segregados son separados por aspiración, en cuya operación son obtenidas 655 g de porciones líquidas y 330 g de porciones sólidas; las porciones líquidas son sometidas, después de completar con éster metílico de ácido o-tolúilico fresco a 1000 g, otra vez

20.

25.

30.



202917

5. a la oxidación. Las porciones sólidas se mostraron como mezcla de monoésteres o-ftálico, ácido o-ftálico, y anhídrido de ácido o-ftálico. La mezcla es lavado con metanol y, seguidamente, esterificada con metanol; en la subsiguiente destilación del producto de esterificación son obtenidos 280 g. de éster dimetilico de ácido o-ftálico puro.

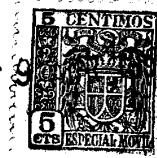
10. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse, en cualquier forma, empleando los medios, temperaturas y proporciones más adecuadas a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu del invento.

N O T A

15. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de la patente adicional alemana depositada el día 26 de junio de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

20. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, nº 202871, por "Procedimiento para la preparación de monoésteres de ácido tereftálico", en las que para la preparación de monoésteres de ácido benzoldicarboxílicos, particularmente de los ésteres monometílicos, por oxidación de ésteres de ácido tolúílicos con oxígeno elemental, o gases que contienen oxígeno, a temperatura aumentada, en fase líquida, eventualmente bajo presión, convenientemente en

25.



202917

presencia de catalizadores como sales de metales pesados, se caracterizan porque ésteres de ácido o-tolúilicos, particularmente, el éster metílico, son sometidos a la oxidación.

5. 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque los gases de escape del recipiente de oxidación son enfriados y que se hace retornar el condensado, después de la separación del agua que está contenida en el mismo.

10. 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizadas porque solamente una parte del éster de ácido o-tolúilico es oxidada, que los productos de oxidación sólidos formados, convenientemente después del enfriamiento y ventajosamente de modo continuo, son separados mecánicamente, y que la oxidación de la mezcla de oxidación que ha quedado líquida, es continuada, eventualmente después de adición de éster de ácido o-tolúilico fresco.

15. 4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, nº 202.871 , por "Procedimiento para la preparación de monoésteres de ácido tereftálico".

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de seis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 9 de abril de 1952.

IMHAUSEN & Co., G.m.b.H

P.a. JAIME IERN

D. N.