

286 221

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 21.772

286221



Memoria Descriptiva

sobre:

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

Solicitante:

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
Alemania.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tereftálico a partir de la sal di-alcalina del ácido tereftálico y alcoholes, alcandioles y 1,2-epóxidos.

5.

Ya se conocen varios procedimientos para

286221



-2-

la esterificación del ácido tereftálico. Así se ha llevado a cabo la esterificación sin presión o a presión y en presencia de catalizadores ácidos, tales como ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o p-toluensulfónico.

5.

También se han dado a conocer procedimientos para la esterificación del ácido tereftálico sin catalizador, a presión normal o a presión elevada. En este caso, la transformación no se efectúa de una manera completa, de manera que es necesario proceder a una esterificación ulterior, cuando se quiere obtener una transformación prácticamente cuantitativa.

10.

Es un objeto de esta invención presentar un procedimiento, en el cual, a partir de sales dialcalinas del ácido tereftálico, tales como fueron obtenidas en la transposición térmica de sales alcalinas de otros ácidos bencencarboxílicos distintos del ácido tereftálico, por medio de un ácido, más fuerte que el ácido tereftálico, y/o de los anhídridos correspondientes y/o de las sales ácidas de otros ácidos bencencarboxílicos, se produce la sal monoalcalina del ácido tereftálico y entonces se hace reaccionar ésta con alcoholes, alcandioles o 1,2-epóxidos, y se descompone la mezcla de reacción en el éster y la sal neutra del ácido tereftálico.

20.

25.

30.

Es otro objeto de la invención describir un procedimiento, en el cual la porción alcalina de la sal ácida por ácido tereftálico se trans-

20 MAR



286221

-3-

5. pone cuantitativamente en sales alcalinas de otros ácidos bencencarboxílicos distintos del ácido tereftálico, las que entonces pueden emplearse para la transposición térmica en las sales del ácido tereftálico, y se esterifica simultáneamente el ácido tereftálico.
- También es un objeto de la invención presentar un procedimiento, en el cual se obtiene el éster bisglicólico del ácido tereftálico con muy buen rendimiento y con un grado de pureza tan elevado que se puede policondensarlo directamente.
10. Finalmente es un objeto de la invención volver a añadir a la substancia de partida el tereftalato dialcalino que se forma en el procedimiento aumentando así el rendimiento en los ésteres del ácido tereftálico.
15. Estos objetos pueden realizarse cuando sales neutras del ácido tereftálico, por medio de un ácido más fuerte que el ácido tereftálico, y/o de los anhídridos correspondientes y/o de las sales ácidas de otros ácidos bencencarboxílicos se transforman en la sal ácida del ácido tereftálico, se trata esta sal ácida con alcoholes o epóxidos, eventualmente en presencia de catalizadores de esterificación, se descompone la mezcla de reacción en el éster del ácido tereftálico y la sal neutra del ácido tereftálico, se vuelve a añadir la sal neutra eventualmente a la substancia de partida y se elabora el éster tereftálico según métodos corrientes.
20. Como substancias de partida se emplean preferentemente las sales alcalinas y alcalino-térreas
- 25.
- 30.

286221

-4-



- del ácido tereftálico tales como los tereftalatos disódicos, dipotásico o de calcio. Pero pueden también emplearse otras sales del ácido tereftálico, por ejemplo el tereftalato de cadmio o el tereftalato diamónico, siendo en este caso indiferente el método según el cual se ha obtenido el ácido tereftálico. Se puede emplear por ejemplo un ácido tereftálico obtenido mediante oxidación de dialquilbenzoles. Particularmente apropiado, sin embargo, es un tereftalato alcalino que se ha obtenido mediante transposición térmica o desproporcionamiento de otros ácidos bencen-carboxílicos.
5. Como ácidos, más fuertes que el ácido tereftálico, son apropiados ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico o anhídrido carbónico, ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido benzóico, los anhídridos de los ácidos como anhídrido acético-fórmico, anhídrido acético, anhídrido succínico. De una manera particularmente ventajosa puede llevarse a cabo el procedimiento cuando las sales neutras del ácido tereftálico, especialmente el tereftalato dipotásico, se hacen reaccionar con un ácido bencendicarboxílico o el anhídrido del mismo, tal como ácido ftálico o anhídrido ftálico. En este caso se obtienen las sales dialcalinas, especialmente la sal dipotásica, del ácido ftálico, que entonces, después de mezclar con un catalizador y de evaporar, pueden llevarse directamente a un procedimiento de transposición térmica.
10. 15. 20. 25. 30.

286221

-5-

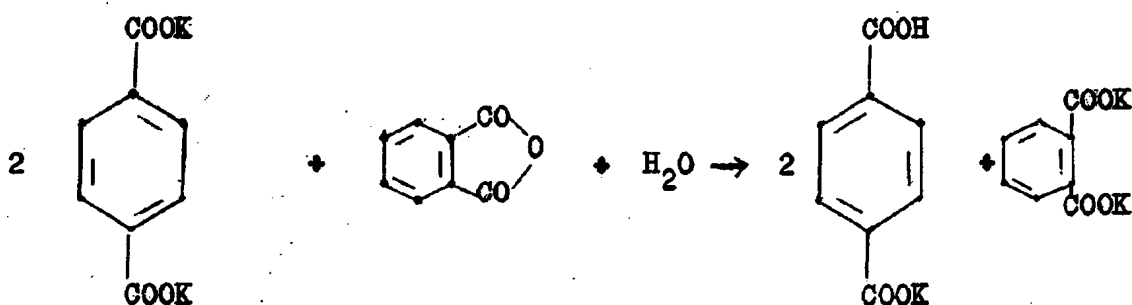


La esterificación del tereftalato ácido

- puede llevarse a cabo con alcoholes alifáticos primarios monovalentes con 1 hasta 8, preferentemente 1 hasta 4 átomos de carbono tales como metanol, etanol, propanol o butanol, o con 1,2-alcandioles con 2 hasta 10, preferentemente 2 hasta 6 átomos de carbono tales como glicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexandiol, 1,3-butandiol, 1,2-propan diol. En lugar de los alcoholes divalentes pueden también emplearse los 1,2-epóxidos correspondientes tales como óxido de etileno, óxido de propileno.

El procedimiento puede llevarse a cabo por ejemplo como sigue:

15. Tereftalato dipotásico se hace reaccionar con anhídrido ftálico en un medio acuoso a 40 hasta 150°C, de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:





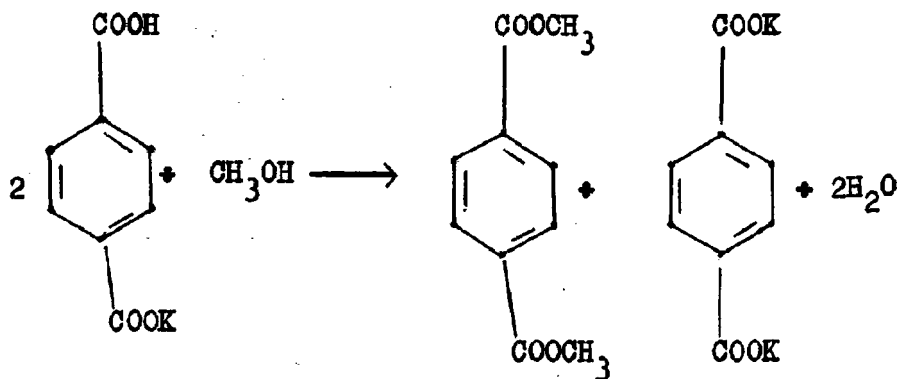
286221 -6-

La reacción se efectúa cuantitativamente. La cantidad de los ácidos bencencarboxílicos a añadir pueden reglarse muy sencillamente por medio de un regulador del valor pH, de función automática, que está ajustado a una zona comprendida entre 5,4 y 6,1, preferentemente entre 5,5 y 5,8. Después de separar por filtración o centrifugación el ftalato dipotásico muy soluble en agua del tereftalato ácido de potasio prácticamente insoluble en agua se efectúa en una segunda etapa, en presencia de alcohol, eventualmente también con adición de un catalizador de esterificación conocido, a temperaturas comprendidas entre 80 y 350°C, preferentemente entre 140 y 350°C y las presiones resultantes cada vez, eventualmente añadiendo adicionalmente nitrógeno, la reacción ulterior directamente al dimetiléster tereftálico con rendimiento igualmente cuantitativo de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:

5.

10.

15.



286221

-7-



- La mezcla de reacción puede contener también pequeñas cantidades de agua que, por regla general, se introducen por la humedad remanente de la centrifugación o de la filtración del tereftalato monoalcalino obtenido en la primera etapa de reacción. En este caso obra de una manera particularmente ventajosa la presencia del tereftalato ácido no aún transformado, que aquí toma la función de los catalizadores ácidos empleados en otro caso para la esterificación tales como ácido sulfúrico, ácido sulfónico, etc., ya que la esterificación, de esta manera, puede llevarse a cabo con buen rendimiento y con elevada velocidad de esterificación, también sin catalizadores adicionales.
- 5.
- 10.
15. Al emplear un catalizador de esterificación como por ejemplo borato de cinc, catalizadores de gel silícico, óxido de aluminio, catalizadores de cobalto sinterizado, la reacción de esterificación puede llevarse a cabo también a temperaturas más bajas con velocidad de reacción suficientemente elevada. El éster remanente después de separar el alcohol en exceso, así como el tereftalato dipotásico que se ha formado puede ser destilado al vacío para la purificación fina, es decir para eliminar las últimas trazas de otras sustancias acompañantes. El éster bisglicólico del ácido tereftálico puede purificarse también mediante recristalización de agua muy caliente.
- 20.
- 25.
30. El procedimiento puede realizarse no solo continua, sino también discontinuamente.

286221

-8-



- Los ésteres tereftálicos obtenidos de esta manera se distinguen por su elevado grado de pureza y pueden emplearse directamente para elaborar ulteriormente a tereftalato polietilénico. El hecho
5. de que los ésteres tereftálicos así obtenidos, a pesar de la esterificación sencilla y directa, sin procedimientos adicionales de purificación, pueden elaborarse a un poliéster irreprochablemente puro, es sorprendente, ya que en todos los métodos de operar
10. conocidos hasta ahora los productos intermedios tuvieron que someterse a muchos métodos de purificación costosos, antes de que pudieron ser elaborados a un poliéster totalmente esterificado.
- Otra ventaja de este procedimiento reside en el hecho de que, para la obtención del tereftalato ácido alcalino, se puede emplear también ácido
15. bencencarboxílico impurificado, por ejemplo anhídrido ftálico bruto, tal como se obtiene directamente en la preparación del anhídrido, o ácidos bencencarboxílicos que se han obtenido mediante oxidación de alquilbenzoles y que no han sido purificados.
20. Si para precipitar el tereftalato alcalino ácido se emplea un ácido bencencarboxílico orgánico tal como ácido ftálico, ácido benzoico, ácido isoftálico, o mezclas de ácidos bencencarboxílicos tales como se obtienen por ejemplo en la oxidación
25. de xilol bruto, se transporta en este caso el catión alcalino al ácido bencencarboxílico empleado para precipitar el ácido tereftálico. Tal método de operar ofrece ventajas notables especialmente cuando los
- 301

286221

-9-



- tereftalatos alcalinos se obtienen por vía de la nota reacción de isomerización o de desproporcionamiento a partir de sales alcalinas de otros ácidos bencenocarboxílicos, ya que aquí entonces es posible una devolución directa y sin pérdida del ión alcalino en el ciclo de la reacción. Al precipitar con ácidos minerales o ácidos orgánicos, como ácido p-toluensulfónico, el álcali resulta, en cambio, en forma del sulfato, cloruro, sulfocloruro etc. prácticamente inútil, siendo posible una recuperación para el proceso solamente por la vía costosa de la electrólisis de la fusión completa.
- 5.
- 10.

Las partes mencionadas en los Ejemplos son partes en peso.

15. EJEMPLO 1 -

- Una mezcla de 60,5 partes de tereftalato dipotásico, 18,7 partes de anhídrido ftálico y 250 partes de agua se calienta con agitación durante breve tiempo a 95°C. y a continuación se enfría a 30°C.
20. En la solución de reacción se establece en este caso un pH de 5,7. Se filtra del residuo sólido y se separa éste mediante lavado con 20 partes de agua fría. El residuo seco consta de 50,8 partes de tereftalato ácido de potasio con un índice de acidez de 274. En el filtrado están disueltas 30,3 partes de ftalato dipotásico y una cantidad muy pequeña de ftalato ácido de potasio.
- 25.

- El tereftalato monopotásico ácido sirve de substancia de partida para la esterificación. El filtrado se lleva mediante carbonato de potasa a un
- 30.

286221

-10-



pH de 8, luego se añaden 2% de carbonato de cadmio y se evaporan hasta sequedad. A continuación se transforma el material sólido mediante transposición térmica en tereftalato dipotásico.

5. Las 50,8 partes de tereftalato ácido de potasio, que contienen aún 3,5% de agua, se suspenden, en un autoclave a presión con agitador, en 180 partes de metanol y se calientan a 320°C. con agitación, durante 5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se aspira el metanol en exceso del material sólido precipitado, que consta de dimetiléster tereftálico y tereftalato dipotásico. A continuación la mezcla de materia sólida se mezcla en caliente (60 hasta 90°C) agitando con 100 partes de agua, con lo cual la porción de tereftalato dipotásico se vá disolviendo por completo. Después de enfriar a 20 hasta 25°C. se separa el dimetiléster tereftálico de la solución de tereftalato dipotásico (peso en seco 30,4 partes), que se vuelve a emplear como material de partida para obtener tereftalato ácido de potasio. El filtrado metanólico, que contiene 2,2 partes de agua de esterificación y todavía 2 partes de dimetiléster disuelto, antes de destilarlo, una vez suplida la cantidad de metanol consumida, puede emplearse de nuevo para 3 hasta 4 otras cargas de esterificación. Después de secar se obtienen en total 22,6 partes de dimetiléster tereftálico bruto (= 93,5% de la cantidad calculada) de color claro y con un punto de fusión de 139°C, que, para su purificación fina, se destila de la fusión a una presión de 5 Torr. a tra-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. véis de una columna, con lo cual el dimetiléster se extrae a la cabeza y las trazas remanentes de impurezas se extraen como producto de fondo. El dimetiléster tereftálico así obtenido es apropiado, sin purificación ulterior, para la preparación directa del tereftalato polietilénico.

10. La precipitación cuantitativa del tereftalato ácido de potasio puede llevarse a cabo en las mismas condiciones de reacción también con la cantidad equivalente de una mezcla de ácidos bencen-carboxílicos, tal como ha sido obtenida mediante oxidación de xilol bruto con una composición de 53,3% de ácido isoftálico, 13,3% de ácido o-ftálico, 18,2% de ácido tereftálico, 15,2% de ácido benzoico, cuando se presta atención a que el valor pH, que se establece en la precipitación, sea de unos 5,6 hasta 5,9. En este caso, el ácido tereftálico introducido juntamente con el componente de precipitación, que procede de la porción de p-xilol del xilol bruto, se transforma igualmente en el tereftalato monopotásico ácido y se separa juntamente con el tereftalato ácido de potasio formado en la precipitación a partir del tereftalato dipotásico.

15. La precipitación del tereftalato monopotásico a partir del tereftalato dipotásico neutro soluble en agua también pueden llevarse a cabo con ácido carbónico de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente española Nº 231.939. Cuando se quiere prescindirse de una devolución de la porción alcalina al ciclo de la reacción de la isomerización del

20.

25.

30.



286221

ftalato, se puede naturalmente llevar a cabo la precipitación del tereftalato mono-alcalino también con un ácido mineral tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o un ácido carboxílico orgánico tal como ácido fórmico o ácido acético.

5.

EJEMPLO 2 -

48,5 partes de tereftalato dipotásico, que se ha obtenido en forma de por sí conocida mediante reacción térmica de benzoato potásico a 445°C y a presión de anhídrido carbónico en presencia de catalizadores se hacen reaccionar con agitación a 90°C, con 24,45 partes de ácido benzoico en 250 partes de agua, con lo cual se establece un pH de 5,75. Después de enfriar a 30°C. se separa por centrifugación el tereftalato ácido de potasio precipitado del benzoato potásico soluble en agua que, después de añadir un catalizador y evaporar en forma ya conocida mediante desproporcionamiento térmico, se transforma en tereftalato dipotásico y benzol. Después de lavar y secar el residuo de la filtración se obtienen 40,8 partes de tereftalato monopotásico.

10.

15.

20.

A estas 40,8 partes de tereftalato ácido de potasio se adicionan 1,2 partes de borato de cinc en un recipiente a presión con agitador con 200 partes de metanol formando una pasta de cristales, se calienta a 310°C. y se mantienen agitando a esta temperatura durante 3 horas. Después de expansionar se elabora la mezcla de reacción mediante introducción de 35 partes de vapor metanólico sobrecalentado por medio de una columna. En este caso escapan a la cabe-

25.

30.

286221

-13-

20 MAR.



- za de la columna dimetiléster tereftálico y metanol, mientras permanecen tereftalato dipotásico y borato de cinc como residuo de la destilación. El destilado se enfría a $+10^{\circ}\text{C}$ y el dimetiléster precipitado se separa mediante una centrífuga y se lava ulteriormente con metanol frío. Después de secar se obtienen 18,5 partes de dimetiléster tereftálico puro. El filtrado metanólico, que puede emplearse todavía para otras cargas de la esterificación, contiene aún unas 0,2 partes de dimetiléster en forma disuelta, que pueden recuperarse en la deshidratación del metanol. Para separar la porción de catalizador del tereftalato dipotásico, se trata el residuo de la esterificación con 60 partes de agua caliente, con lo cual 24,9 partes de tereftalato dipotásico se van disolviendo que, después de separar del residuo sólido, se devuelven para ser elaboradas a tereftalato monopotásico. El catalizador de esterificación puede devolverse, sin embargo, también sin separación previa juntamente con el tereftalato dipotásico para ser elaborado a tereftalato monopotásico, y, después de separar simultáneamente juntamente con el tereftalato monoalcalino, puede entonces ser empleado de nuevo en la etapa de esterificación, sin elaboración previa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. EJEMPLO 3 -
30. A una solución de 121 partes de tereftalato dipotásico en 750 partes de agua se añaden con agitación, a 100°C , anhídrido ftálico continuando la agitación hasta que el pH de la mezcla es de 5,6. Luego se aspira el tereftalato monopotásico precipitado.



El filtrado, que contiene ftalato dipotásico, puede volverse a emplear para la preparación de tereftalato dipotásico según procedimientos ya conocidos.

5. La torta de filtración húmeda (tereftalato monopotásico) se suspende en 280 partes de agua. En esta suspensión se introduce a 95°C. óxido de etileno hasta que la mezcla ha llegado a ser casi limpia. Se filtra aún caliente, con lo cual se obtienen 0,8 partes de tereftalato monopotásico, que pueden añadirse a la próxima carga. El filtrado limpio se enfría a 0°C. y se aspira el bis- β -hidroxietil-tereftalato cristalizado (denominado a continuación como bisglicoléster) y se seca.
10. 33,5 partes con un punto de fusión de 110°C.
15. Al filtrado, que contiene todo el potasio, así como el ácido tereftálico no transformado en forma de sus sales o ésteressalinos, se le añade tanto tereftalato dipotásico como corresponde al bisglicoléster obtenido, se calienta y se devuelve de nuevo a la precipitación con anhídrido ftálico.
20. EJEMPLO 4 -
25. A una solución de 24,2 kg. de tereftalato dipotásico en 150 kg. de agua se le adiciona agitando, a 100°C, anhídrido ftálico hasta que el pH de la mezcla es de 5,6. Se separa el tereftalato monopotásico precipitado y se mezcla agitando con 50 kg. de agua en un recipiente a presión con agitador. Se cierra el recipiente y se lleva con
30. nitrógeno a 30 atms. rel. Esta mezcla, juntamente

286221

-15-



- con 1 kg. de óxido de etileno/hora, se hace pasar continuamente a través de un tubo calentado a 150°C. de 10 mm de diámetro y 12,35 m de longitud. Al extremo del tubo se halla una válvula que se regula de manera que por hora 12 litros de la mezcla se expansionan a la presión normal en un colector provisto de refrigerante de reflujo. Mediante evaporación de agua y reflexión se establece en el colector una temperatura de 85 hasta 90°C. A esta temperatura se filtra desde pequeñas cantidades de sustancia no disuelta. Se enfría la solución clarificada a 0°C, y se separa el biglicoléster cristalizado que contiene pequeñas cantidades de monoglicoléster.
5. Después de secar, permanecen 10,3 kg. de éster. El filtrado, que contiene 9,9 kg. de ácido tereftálico en forma de sus sales o ésteres salinos, se devuelve al proceso como se ha descrito en el ejemplo 1.
- 10.
- 15.

N O T A

20. 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 23 de marzo de 1.962, nº B 66488 IVb/12o acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia
- 25.
- 30.

286221

-16-



del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO TEREFTALICO"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tereftálico, caracterizado por el hecho de que sales neutras del ácido tereftálico, mediante un ácido más fuerte que el ácido tereftálico, y/o los anhídridos correspondientes y/o las sales ácidas de otros ácidos bencencarboxílicos, se transforman en la sal ácida del ácido tereftálico, se hace reaccionar esta sal ácida con alcoholes o epóxidos, eventualmente en presencia de catalizadores de esterificación, se descompone la mezcla de reacción en el éster del ácido tereftálico y la sal neutra del ácido tereftálico, se vuelve a adicionar eventualmente la sal neutra a la substancia de partida y se elabora el éster tereftálico según métodos corrientes.
- 10.
- 15.

20. 2ª - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tereftálico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 MAR. 1963

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ