

28 MAR 1963

P- 24.142

458

286 512



286512

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT
BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en
Postfach 107, Witten/Ruhr, Alemania, por:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DICLORURO DE ACI-
DO TEREFTALICO Y DICLORURO DE ACIDO ISOFTALICO "

En la patente alemana 1.064.495 se describe un pro-
cedimiento para la preparación de cloruros de ácidos car-
boxílicos aromáticos, mediante cloración del éster metíli-
co del ácido benzoico o de sus productos de sustitución
5 en el núcleo con cloro en presencia de la luz, a una tem-
peratura de 100 a 220°C y, preferentemente, de 150 a 180°C.

Según el procedimiento mencionado se pueden trans-
formar la mayor parte de los esteres metílicos de los áci-
dos carboxílicos sin dificultad y con un rendimiento no-
10 table, en los cloruros de ácido correspondientes. En la

286512



elaboración de éster dimetílico del ácido isoftálico, es-
pecialmente del éster dimetílico del ácido tereftálico,
según el modo de trabajo mencionado, se observa una su-
blimación perturbadora. Esta sublimación aparece especial-
5 mente al principio y hacia el final de la reacción. Es po-
sible disminuir esta sublimación mediante una temperatu-
ra de trabajo baja al principio de la reacción; sin embar-
go, la disminución de la temperatura tiene una influencia
desfavorable sobre la velocidad de reacción. Las dificul-
10 tades motivadas por la sublimación pueden ser atenuadas,
además, por el empleo de dispositivos mecánicos, como el
llamado colector de sublimado. Pero de este modo no se
obtiene la reacción total de la carga y el retorno del su-
blimado está relacionado con considerables dificultades
15 técnicas.

Se ha encontrado ahora que se evita la sublimación
perturbadora que aparece al utilizar éster dimetílico de
ácido isoftálico y de ácido tereftálico en la preparación
de cloruros de ácido y que puede conducir a la obturación
20 de las conducciones de evacuación de gas, si se añaden a
los esteres dimetílicos de los ácidos isoftálico y teref-
tálico, pequeñas cantidades de un cloruro o éster metíli-
co líquido de un ácido monocarboxílico aromático con un
punto de ebullición en el margen de la temperatura de
25 reacción. Se pueden añadir con especial ventaja a la car-
ga de cloración, cloruro de benzoilo o el éster metílico
del ácido benzoico. Empleando el éster metílico del áci-
do benzoico se obtiene simultáneamente cloruro de benzoilo,
junto al dicloruro de ácido dicarboxílico aromático desea-
do.
30

286512



La adición de los cloruros o esteres metílicos de
ácidos monocarboxílicos aromáticos mencionados, ascien-
de a aproximadamente 2 a 10% en peso, con relación a
los esteres dimetílicos de los ácidos isoftálico y teref-
5 tállico empleados.

En la producción continua, el cloruro de benzoílo
obtenido se separa por destilación del producto final, y
se añade a una nueva carga. Para ello no es necesaria
una separación rigurosa del cloruro de benzoílo, de tal
10 manera que se puede evitar el empleo de aparatos compli-
cados. En algunos casos, por ejemplo cuando no se ha pre-
visto una destilación del producto principal, puede ser
recomendable eliminar las cabezas del cloruro de benzoílo
desde el recipiente de cloración, al final de la reacción
15 de cloración..

Ejemplo 1

Se calentaron en un recipiente de vidrio cilíndrico
hasta 150°C, 1261 g de éster dimetílico del ácido tereftá-
lico = 6,5 moles, y se introdujo cloro a través de una
20 placa fritada (G 2) situada en el fondo, con una veloci-
dad de 0,3 litros/minuto. El espacio sobre el material
de reacción líquido se llena de cristales del material
de partida, que empiezan a depositarse en las partes más
frías del recipiente. La conducción de evacuación de gas
25 se obstruye lentamente y al cabo de algún tiempo solamen-
te puede ser mantenida abierta mediante calentamiento y
fusión del sublimado. En el intervalo de tiempo interme-
dio del transcurso de la reacción, cede ostensiblemente
la sublimación y proporciona algunas horas sin dificulta-
30 des. Hacia el final de la reacción se inicia de nuevo la

286512

28



sublimación del cloruro de ácido, que actua de manera perturbadora en una medida algo más débil que al principio.

La carga se eligió como se ha descrito arriba y se le añadieron 50 g de cloruro de benzoílo = 4% en peso. Ahora pudo duplicarse la velocidad de la introducción de cloro, sin que apareciera sublimación. Además, fué posible elevar más rápidamente la temperatura hasta 185°C, de lo que era posible sin la adición de cloruro de benzoílo. La introducción de cloro se redujo correspondientemente a la absorción al cabo de 8 horas, a 0,4 litros/minuto y, hacia el final de la reacción, hasta 0,1 litros/minuto. En total se introdujeron 2138 g de cloro. Del mismo modo que al principio, hacia el final de la reacción no se observó tampoco ninguna sublimación. El rendimiento en producto de reacción ascendió a 1368 gramos. Se emplearon para la destilación. A 87-138°/13 mm se separaron por destilación 82 g. Estas cabezas estaban constituidas por cloruro de benzoílo y contenían cristales de cloruro de tereftaloído. Las cabezas se añadieron con el mismo éxito a otra carga más. La fracción principal pasó a 140-142°/13 mm. Se obtuvieron 1245 gr. de cloruro de tereftaloílo = 95% de la teoría. Como residuo quedaron 37 g de una sustancia líquida, de color naranja, que puede añadirse sin más a otra nueva carga.

Ejemplo 2

500 g de éster dimetílico del ácido tereftálico y 35 g de éster metílico del ácido benzoíco se trataron juntos con cloro, como se describió en el Ejemplo 1. No

286512

28 MA



se observó sublimación. El rendimiento ascendió a 570 g.

Mediante destilación se pudieron separar 33,5 g de cloruro de benzoilo puro y 12 g de unas cabezas cristalinas. Como fracción principal se obtuvo un 96,7% de la teoría de cloruro de tereftaloilo.

Ejemplo 3

250 g de éster dimetílico del ácido isoftálico se calentaron en un recipiente de vidrio cilíndrico hasta 180°C. A través de una frita de vidrio (G 2) dispuesta en el fondo del recipiente, se introdujo cloro con una velocidad de 0,4 litros/minuto. Como consecuencia de la sublimación, que es claramente más débil que en la reacción del éster dimetílico del ácido tereftálico, se forma en las partes más frías del recipiente y en el tubo de evacuación de gas, un depósito de isoftalato de dimetilo. En el intervalo de tiempo intermedio del transcurso de la reacción cesa la sublimación para volver a producir depósitos en las partes frías del aparato hacia el final de la reacción.

Una segunda tanda se trabajó como se ha descrito antes, mediante la adición de 5 g de cloruro de benzoilo= 2% de la carga.

No pudo observarse ninguna clase de sublimación. El aparato y la conducción de salida de gas permanecieron absolutamente libres de depósito. La elaboración del producto de reacción no ofreció dificultades. Al final de la reacción, y para la separación del cloro disuelto de los productos de desdoblamiento, se hizo pasar nitrógeno a través del cloruro de ácido líquido y se expulsó a 190°C el cloruro de benzoilo empleado.

286512



La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 7 de Abril de 1962, bajo el Nº C 26.694 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de dicloruro de ácido tereftálico y de dicloruro de ácido isoftálico a partir de esteres dimetílicos de los ácidos tereftálico e isoftálico mediante la acción del cloro en presencia de la luz y a una temperatura de 100 a 220°C, preferentemente de 150 a 180°C, caracterizado porque la cloración se realiza en presencia de cloruros líquidos o esteres metílicos de ácidos monocarboxílicos aromáticos, cuyo punto de ebullición se encuentra en el margen de la temperatura de reacción.

2.- Procedimiento para la preparación de dicloruro de ácido tereftálico y dicloruro de ácido isoftálico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

285514

28 MAR



La presente Memoria consta de siete hojas, es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 MAR. 1963

Alberto de Escobedo
Proprietario
Alberto de Escobedo

PER.