

24 MAY. 1963



288315
288315

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT
BESCHRÄNKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en
Postfach 107, Witten/Ruhr, República Federal Alemana,
por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTER DIMETILICO DEL
ACIDO METILTEREFTALICO Y DE ESTER TRIMETILICO DEL ACIDO
TRIMELITICO"

Es sabido preparar éster trimetílico del ácido
trimelítico y éster dimetílico del ácido metilbencenodicar
boxílico, por oxidación de pseudocumeno con oxígeno del
aire y en presencia de catalizadores, siendo transforma-
5 dos los productos intermedios de oxidación difícilmente
oxidables mediante esterificación con metanol en éster me-
tílico más fácilmente oxidable.

En la patente americana número 3.008.983 se descri-
be además un procedimiento mediante el cual la oxidación
10 del pseudocumeno debe mantenerse predominantemente sobre

288315

24



la etapa del ácido metilbencenodicarboxílico. Así se obtiene una mezcla de ácido metiltereftálico y ácido 4-metilsulfatálico, cuya separación económica en los componentes no es sin embargo posible.

5 De los ácidos metilbencenodicarboxílicos isómeros es especialmente valioso para la preparación de productos de policondensación, el ácido metiltereftálico puro, preferentemente en forma de su éster dimetílico. Sin embargo, tampoco es posible una separación económica del éster dimetílico del ácido metiltereftálico, a partir de la mezcla de esteres dimetílicos isómeros del ácido metilbencenodicarboxílico obtenible como producto intermedio en el procedimiento conocido para la oxidación de pseudocumeno a ácido trimelítico.

10 Es objeto de la presente invención un procedimiento que permite preparar éster dimetílico del ácido metiltereftálico y éster trimetílico del ácido trimelítico muy puros, de una manera económicamente ventajosa.

15 Es objeto de la presente invención un procedimiento que permite preparar éster dimetílico del ácido metiltereftálico y éster trimetílico del ácido trimelítico muy puros, de una manera económicamente ventajosa.

20 Se ha encontrado que se puede obtener éster dimetílico del ácido metiltereftálico y éster trimetílico del ácido trimelítico puros, si se oxida 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno con oxígeno o gases que contienen oxígeno en fase líquida, eventualmente bajo presión, preferentemente a presiones de 1 a 10 atmósferas efectivas, así como ventajosamente en presencia de catalizadores de oxidación conocidos, a temperaturas de 90 a 200°C, preferente-

30

288315



mente de 120 a 165°C, a ácido 2,4-dimetilbenzoico, se si
gue oxidando éste, después de esterificación a éster me-
tílico, hasta obtener una mezcla de éster monometílico
del ácido metiltereftálico y éster monometílico del áci-
5 do 4-metilortoftálico, resultando seguidamente, después de
esterificación a los esteres dimetílicos, el éster dimetí-
lico del ácido metiltereftálico en estado puro, por adi-
ción de metanol y el residuo que queda después de sepa-
rar y destilar el metanol se sigue oxidando a éster dime-
10 tílico del ácido trimelítico, el cual después de esterifi-
cación con metanol a éster trimetílico se purifica por
destilación.

Sorprendentemente en la oxidación de acuerdo con
la invención del 1,3-dimetil-4-metoxi metil-benceno es a-
15 tacado en primer lugar exclusivamente el grupo metoximeti-
lo, de tal manera que se obtiene ácido 2,4-dimetil benzoí-
co. Si se sigue oxidando su éster metílico se forma una
mezcla de partes aproximadamente iguales de éster monome-
tílico del ácido metiltereftálico y de éster monometílico
20 del ácido 4-metilortoftálico, a partir de la cual, des-
pués de transformar en el éster dimetílico, se puede sepa-
rar sorprendentemente en estado cristalino puro, mediante
adición de metanol, el éster dimetílico del ácido metilte-
reftálico, mientras que el éster dimetílico del ácido 4-
25 -metilortoftálico fácilmente soluble y de bajo punto de
fusión, permanece en solución con los productos interme-
dios de oxidación. La oxidación posterior de esta fracción
diéster proporciona éster dimetílico del ácido trimelítico
que puede ser más esterificado fácilmente a éster trimetí-
30 lico del ácido trimelítico.

288315



El procedimiento puede simplificarse ventajosamente por reunión de varios pasos de oxidación en una sola etapa de oxidación. Así, se puede realizar la obtención de la fracción de ácido metilbencenodicarboxílico en una única etapa de oxidación, si se somete a oxidación el éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, que se preparó por oxidación de 1,3-dimetil-4-metoximetilbenceno y esterificación del ácido obtenido, se somete a oxidación juntamente con 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno nuevo y, después de esterificar la mezcla de oxidación, se separa ésta por destilación en éster del ácido 2,4-dimetilbenzoico, que se devuelve a la oxidación con dimetilmetoximetil-benceno nuevo, y en la fracción del éster del ácido metilbencenodicarboxílico, a partir de la cual, como se ha descrito arriba, se separa por precipitación con metanol el éster dimetílico del ácido metiltereftálico de lo cual se siguen oxidando las porciones que quedan como residuo a ésteres del ácido trimelítico.

Pero, preferentemente, se realiza todo el procedimiento en una etapa de oxidación única, en la que se oxidan juntos 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno, éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico y la fracción de éster dimetílico del ácido 4-metilorto-ftálico, en presencia de catalizadores de oxidación, con oxígeno o gases que contienen oxígeno en fase líquida, eventualmente bajo presión elevada, preferentemente a presiones de 1 a 10 atmósferas efectivas, a temperaturas de aproximadamente 90 a 200°C. Después de esterificación de la mezcla de oxidación con metanol, se separa por destilación en éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, el cual se devuelve a



la etapa de oxidación con 1,3-dimetil-4-metoximetil-bence-
no nuevo, en una fracción de éster del ácido dicarboxíli-
co, a partir de la cual precipita por adición de metanol,
el éster dimetílico del ácido metiltereftálico, después de
5 l cual se devuelve también a la oxidación el éster dimetí-
lico del ácido 4-metilortoftálico residual y, finalmente,
como tercera fracción, en éster trimetílico del ácido tri-
melítico.

Como catalizadores de oxidación entran en conside-
10 ración, a título de ejemplo, sales de metales pesados, co-
mo sales de manganeso y cobalto, especialmente sal de co-
balto de ácidos grasos.

El 1,3-dimetil-4-metoximetilbenceno utilizado co-
mo material de partida se obtiene por clorometilación de
15 m-xileno con formaldehído y ácido clorhídrico y por reac-
ción del clorometil xileno obtenido con metanol y álcali.
También puede emplearse con especial economía para su pre-
paración, una mezcla de isómeros de xileno rica en m-xile-
no, de la cual en la clorometilación, en condiciones sua-
20 ves, sólo entra selectivamente en reacción el m-xileno.

El éster dimetílico del ácido metiltereftálico y
el éster trimetílico del ácido trimelítico preparados de
acuerdo con la invención, son valiosos productos interme-
dios, o de partida, para la preparación de materiales sin-
25 téticos y plastificantes.

Ejemplo 1

A. 650 partes en peso de 1,3-dimetil-4-metoximetil-bence-
no se oxidan en un recipiente de oxidación de vidrio, cilín-
30 drico, dispuesto verticalmente, que lleva en el fondo una

288315



entrada de aire, en presencia de 0,2% en peso de sal de cobalto y ácido graso como catalizador, en una corriente de aire de 3.000 partes en volumen/minuto. El aire de salida pasa por dos refrigeradores intensivos y por un recipiente de refrigeración mantenido a -50°C conectado a continuación. Después de iniciar la oxidación a 120°C, la temperatura desceinde hasta 95-100°C. Al cabo de 31 horas el oxidado tiene el índice de acidez de 253 y el índice de saponificación de 360. Se esterifica mediante calentamiento con metanol en autoclave a 230°C y el éster bruto se destila a vacío después de separar el metanol por destilación. Después de recoger una cabeza de 30 partes en peso de una mezcla de 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno y éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, Kp₁₅ hasta 115°C, pasan 490 partes en peso de éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, Kp₁₅ de 115 a 120°C. (índice de acidez = 3; índice de saponificación = 336; (calculado 342). Entre 120 y 150°C, a 15 Torr., destilan 82 partes en peso de compuestos de más alto punto de ebullición. Como residuo quedan 60 partes en peso. Del aire de salida se separan 40 partes en peso de 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno. El rendimiento en éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico asciende a 73,5% de la teoría, con relación al 1,3-dimetil-4-metoxi-metil-benceno transformado.

B. Se oxidan durante 48 horas 483 partes en peso de éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico con 0,2% en peso de sal de cobalto y ácido graso como catalizador, a 130°C, en corriente de aire de 3000 partes en volumen/minuto, con retorno de las partes orgánicas del destilado del separador. El oxidado con un índice de acidez de 212 y un



índice de saponificación de 551, se esterifica en autoclave mediante calentamiento con metanol a 230°C. Después de separar el metanol por destilación, se destila a vacío el éster en bruto. Así se obtiene una cabeza de 119 partes en peso de éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, 346 partes en peso de una mezcla de esteres dimetílicos de ácidos metilbencenodicarboxílicos, que hierve en un intervalo de 145 a 160°C, a 10 Torr. Como residuo resultan 50 partes en peso.

10 La fracción de diéster se disuelve calentando en una cantidad en peso de metanol 1,5 veces mayor y se separa de esta solución mediante enfriamiento hasta 0°C, en estado cristalino, el éster dimetílico del ácido metiltereftálico. La destilación del cristalizado a vacío proporciona 113 partes en peso de éster dimetílico del ácido metiltereftálico puro, $Kp_{10} = 156^{\circ}\text{C}$; punto de fusión = 71°C. (índice de acidez = 0; índice de saponificación = 539, calculado 539). Las aguas madres metanólicas dejan como residuo después de separar el metanol por destilación, 230 partes en peso de éster oleoso (índice de acidez = 2,3; índice de saponificación = 497), que consisten principalmente en éster dimetílico de ácido 4-metilorto-ftálico. Teniendo en cuenta el éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico recuperado en estado inalterado el rendimiento en esteres dimetílicos de ácidos metilbencenodicarboxílicos asciende a 75,0% de la teoría, y el rendimiento en éster dimetílico del ácido metiltereftálico a 24,5% de la teoría.

20 C. 150 partes en peso de los componentes secundarios oleosos que quedan como residuo después de la separación del éster dimetílico del ácido metiltereftálico y que con

25

30

288315



sisten principalmente en éster dimetílico del ácido 4-me-
tilortoftálico, se oxidan durante 42 horas, después de la
adición de 0,2% en peso de sal de cobalto y ácido graso,
a 160^o-170^oC, en corriente de aire de 3000 partes en volu-
5 men/minuto. El oxidado con un índice de acidez de 226 y
un índice de saponificación de 671, se esterifica como es
corriente con metanol, y se destila a vacío el éster. Des-
pués de recoger una cabeza de 54 partes en peso de una
mezcla de esteres dimetílicos de ácidos metilbencenodicar-
10 boxílicos, que hierve entre 150 a 190^oC a 10 Torr., que
tiene un índice de acidez de 3 y un índice de saponifica-
ción de 530, se obtienen 86 partes en peso de éster trime-
tílico del ácido trimelítico, Kp₁₀ de 190 a 200^oC. El ín-
dice de acidez del éster asciende a 4 y el índice de sapo-
15 nificación a 661, calculado 667. Como residuo resultan 16
partes en peso.

Teniendo en cuenta la mezcla de ésteres dimetili-
cos de ácidos metilbencenodicarboxílicos recuperada, el
rendimiento en éster trimetílico del ácido trimelítico as-
20 ciende a 74,1% de la teoría.

Ejemplo 2

A. En un recipiente de oxidación de aluminio puro,
tubular y dispuesto verticalmente, que está provisto de
25 una entrada de aire situada en el fondo de un sistema de
refrigeración de acero V4A conectado con el separador pa-
ra la salida de aire y conectado a continuación con un re-
cipiente de absorción relleno de carbón activo, se oxidan
40 partes en peso de 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno,
30 después de añadir 0,1 % en peso de sal de cobalto y ácido

288315



graso como catalizador, en una corriente de aire de 75 a 80 partes en volumen/minuto, manteniendo durante la duración de la oxidación una sobrepresión de aire de 1,5 atmósferas efectivas. La temperatura asciende a 115-120°C.

5- Después de 14,5 horas el oxidado tiene el índice de acidez de 248 y el índice de saponificación de 357. Mediante calentamiento con metanol en autoclave a 230°C, se esterifica y se destila el éster en bruto. Así, resultan:

10 I. 31,90 partes en peso de una fracción que destila dentro de un intervalo de 102 a 124°C, a 12 Torr, que consiste principalmente en éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico (índice de acidez = 4,2; índice de saponificación = 324, calculado 342)

15 II. 5,30 partes en peso de una fracción que hierve en el intervalo de 124 a 149°C, a 13 Torr, que contiene éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, ftalida de metilo y éster dimetílico del ácido metilbencenodicarboxílico, (índice de acidez = 22,6; índice de saponificación = 426)

20 3,50 partes en peso de residuo de destilación, Kp₁₃ > 150°C.

0,90 partes en peso de componentes orgánicos se separan del aire de salida. Se devuelven a la etapa de oxidación B.

30 B. Una mezcla de 31,90 partes en peso de fracción de éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico de la etapa

288315



A, 39,10 partes en peso de 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno nuevo y 0,90 partes en peso de componentes orgánicos del destilado del separador de A, se oxida después de la adición de 0,1% en peso de sal de cobalto y ácido grasos, en corriente de aire de 80 a 90 partes en volumen/minuto bajo 1,5 atmósferas efectivas de presión y a 130 - 135°C. Al cabo de 23 horas de duración de la oxidación, el oxidado cuyos índices de acidez y de saponificación ascienden a 276 y 522, respectivamente, se esterifica con metanol a 225-230°C en autoclave. La destilación del éster en bruto proporciona las siguientes fracciones:

I. 13,30 partes en peso de éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, Kp_{15} 102-130°C, (índice de acidez = 1,1; índice de saponificación = 353).

II. 50,20 partes en peso de éster dimetílico del ácido metilbencenodicarboxílico, Kp_{10} 130 a 156°C (índice de acidez = 2,0; índice de saponificación = 507).

III. 4,50 partes en peso de éster de más alto punto de ebullición, Kp_{10} 156 a 172°C (índice de acidez = 3,1; índice de saponificación = 580)

11,40 partes en peso de residuo de destilación, $Kp_{10} > 172°C$.

Del aire de salida del recipiente de oxidación se separan 1,00 partes en peso de compuestos oleosos. Estos se emplean de nuevo para la oxidación III.

C. Obtención del éster dimetílico del ácido metiltereftálico:

288315



50,20 partes en peso de mezcla de ésteres dimetílicos de ácidos metilbencenodicarboxílicos se disuelven, calentando, en 70 partes en volumen de metanol. La solución se enfría hasta 0°C. Así, resulta el éster dimetílico del ácido metiltereftálico cristalino. Los cristales se separan de las aguas madres por centrifugación, se lavan en la centrífuga con metanol helado y se secan. Mediante una subsiguiente destilación del cristalizado a vacío, se obtienen 16,30 partes en peso de éster dimetílico del ácido metiltereftálico, incoloro, de $Kp_{10} = 156^{\circ}\text{C}$. El punto de fusión es de 71°C . El índice de acidez es 0, el índice de saponificación 540, calculado 539.

D. Las aguas madres que quedan después de separar por cristalización el éster dimetílico del ácido metiltereftálico, se liberan de metanol por destilación, y la mezcla de éster oleoso residual, que consiste principalmente en éster dimetílico del ácido 4-metilortoftálico, se oxida a $160 - 170^{\circ}\text{C}$, juntamente con la porción orgánica del destilado del separador B y de las fracciones A II y B III, en presencia de 0,1% en peso de sal de cobalto y ácido graso, en corriente de aire de 90 partes en volumen/minuto, bajo 1,5 atmósferas efectivas de presión. El índice de acidez del material de carga asciende a 6,2; el índice de saponificación es de 485. Al cabo de 15 horas de duración de la oxidación, el oxidado tiene el índice de acidez de 250 y el índice de saponificación de 682. Se esterifica en autoclave con metanol a 230°C , juntamente con la porción orgánica del destilado del separador. El éster en bruto se destila a vacío, juntamente con los residuos de destilación procedentes de las etapas A y B.



288315

Así resultan:

I. 17,90 partes en peso de éster dimetílico del ácido metilbencenodicarboxílico, intervalo de ebullición de 150 a 190°C, a 10 Torr (índice de acidez = 2,7; índice de saponificación 535, calculado 539).

II. 37,25 partes en peso de éster dimetílico del ácido trimelítico, $K_{p10} = 190$ a 200°C (índice de acidez = 3; índice de saponificación 662, calculado 667)

11,35 partes en peso de residuo de destilación.

De la fracción I se obtienen, como se describe en el aparato C, otras 1,75 partes en peso de éster dimetílico del ácido metiltereftálico puro. Se pueden devolver a la etapa de oxidación D 16,15 partes en peso de éster oleoso que quedan como residuo después de destilar el metanol de las aguas madres y que consisten esencialmente en éster dimetílico del ácido 4-metilortoftálico. Del carbón activo del recipiente de absorción se recuperan 0,9 partes en peso de 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno.

Balance del experimento:

Carga: 78,20 partes en peso de 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno

Productos obtenidos:

Tanto por ciento de rendimiento del teórico, con relación al 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno

1. Productos finales:

18,05 partes en peso de éster dimetílico del ácido metiltereftálico 16,7

37,25 partes en peso del éster trimelítico del ácido trimelítico 28,6

288315



2. Productos intermedios a devolver:

13,30 partes en peso de ester metílico de ácido 2,4-dimetilbenzoico	15,6
16,15 partes en peso de ester dimetílico de ácido metilbencenodicarboxílico	14,9
-----	-----
84,75 partes en peso	75,8

Ejemplo 3

A. Una mezcla de 50 partes en peso de 1,3-dimetil-4-metoximetilbenceno, de éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico y de éster dimetílico del ácido 4-metiloftálico, se oxida en un recipiente de oxidación equipado con un mecanismo de agitación, una entrada de aire, un sistema de refrigeración, un separador y un recipiente a baja temperatura, después de la adición de 0,2% en peso de sal de cobalto y ácido graso con relación al peso de la carga de la mezcla a oxidar, en corriente de aire de 450 partes en volumen/minuto. La temperatura asciende a 130-140°C. Después de una duración de la oxidación de 65 horas, el oxidado (102,7 partes en peso) tiene el índice de acidez de 216 y el índice de saponificación de 601. De la salida de aire se separan 37,7 partes en peso de compuestos orgánicos oleosos. El oxidado y el destilado orgánico del separador se esterifican juntos mediante calentamiento con metanol en autoclave a 230°C. Después de separar por destilación el metanol, se destila a vacío el éster en bruto. Así, se obtienen:

I. 1,44 partes en peso de una mezcla de 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno y éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, Kp₁₄

288315



90 a 110°C, (índice de acidez = 1; índice de saponificación = 228)

5
II. 33,3 partes en peso de éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico, Kp_{13} 110 a 146°C (índice de acidez = 0,8; índice de saponificación = 349, calculado 342)

10
III. 76,4 partes en peso de mezcla de esteres dimetílicos de ácidos metilbencenodicarboxílicos, Kp_{13} 148 a 185°C, (índice de acidez = 3; índice de saponificación = 531, calculado = 539).

15
IV. 34,4 partes en peso de éster trimetílico del ácido trimelítico, Kp_{13} 185 a 200°C (índice de acidez = 4; índice de saponificación = 662, calculado 667)

4,0 partes en peso de residuo, $Kp_{13} > 200°C$.

20
76 partes en peso de fracción de esteres dimetílicos de ácidos metilbencenodicarboxílicos se disuelven, calentando, en 100 partes en peso de metanol. La solución se enfría hasta 0°C. Así, resulta éster dimetílico de ácido metil-tereftálico cristalino. Mediante destilación a vacío se obtienen 24 partes en peso de éster dimetílico del ácido metiltereftálico puro (índice de acidez = 0; índice de saponificación = 539, calculado 539)

25
 $Kp_{10} = 156°C$

Punto de fusión = 71°C

30
B. Se reúnen las fracciones de destilado A I, A II y las porciones oleosas de A III, que consisten principalmente en éster dimetílico del ácido 4-metilorto-ftálico, y después de añadirles 63,3 partes en peso de 1,3-dimetil-4-me

288315



5
10
toximetilbenceno nuevo, se oxidan de nuevo en las mismas condiciones que en A. Después de una duración de la oxidación de 54 horas, el oxidado (108,3 partes en peso) tiene el índice de acidez de 226 y el índice de saponificación de 650. De la salida de aire se separan 39,7 partes en peso de compuestos orgánicos oleosos. El oxidado y el destilado oleoso del separador se esterifican juntos mediante calentamiento con metanol a 230°C en autoclave. Después de separar el metanol por destilación, se destila a vacío el éster en bruto. Así, se obtienen:

15
I. 2,35 partes en peso de una mezcla de 1,3-dimetil-4-metoximetilbenceno y ester es metílicos de ácido 1,4-dimetilbenzoico Kp_{16} 90 a 115°C (índice de acidez = 0,7; índice de saponificación 312).

20
II. 30,5 partes en peso de una fracción consistente principalmente en ester es metílicos de ácido 2,4-dimetilbenzoico, Kp_{16} 115 - 144°C (índice de acidez = 0,9; índice de saponificación = 395, 342).

25
III. 78,1 partes en peso de fracción de ester es dimetílicos de ácidos metilbencenodicarboxílicos, Kp_{16} 147 a 190°C (índice de acidez = 3; índice de saponificación = 579, calculado 539).

30
IV. 48,2 partes en peso de éster trimetílico del ácido trimetílico, Kp_{16} 190 a 205°C (índice de acidez = 4; índice de saponificación = 660, calculado 667).

4,0 partes en peso de residuo, $Kp_{16} > 205°C$.

288315



De la fracción de destilado III se separan, como se ha descrito en A, 25,0 partes en peso de éster dimetílico del ácido metiltereftálico puro; el éster oleoso residual después de separar por destilación el disolvente de las aguas madres, consiste predominantemente en éster dimetílico del ácido 4-metil-ortoftálico.

Todos los productos obtenidos, con excepción de los productos finales deseados consistentes en el éster dimetílico del ácido metiltereftálico y éster trimetílico del ácido trimelítico, pueden ser devueltos a la oxidación mezclados con 1,3-dimetil-4-metoximetilbenceno o nuevo.

El rendimiento total en esteres valiosos de A y B (éster dimetílico del ácido metiltereftálico, éster trimetílico del ácido trimelítico y fracciones éster que pueden ser devueltas a la oxidación), asciende a un 78% de la teoría.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 25 de Mayo de 1.962, bajo el número C 27079 IVb/120, 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 esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes



288315

tes:

1.- Procedimiento para la preparación de éster di
metílico del ácido metiltereftálico y de éster trimetili-
co del ácido trimelítico, caracterizado por que 1,3-dime-
til-4-metoximetil-benceno se oxida a ácido 2,4-dimetilben-
zoico, con oxígeno o gases que contienen oxígeno en fase
líquida, eventualmente bajo presión elevada, preferente-
mente a presiones de 1 a 10 atmósferas efectivas, así co-
mo ventajosamente en presencia de catalizadores de oxida-
ción conocidos a temperaturas de 90 a 200°C, preferente-
mente de 120 a 165°C, este ácido 2,4-dimetilbenzoico se
sigue oxidando, después de esterificación a éster metíli-
co, hasta obtener una mezcla de éster monometílico de áci-
do metiltereftálico y éster monometílico de ácido 4-metil-
ortoftálico, resultando de éstos, después de esterifica-
ción a esteres dimetílicos mediante adición de metanol,
éster dimetílico del ácido metiltereftálico cristalino
el residuo que queda después de su separación y expulsión
del metanol se sigue oxidando a éster dimetílico del áci-
do trimelítico y éste se esterifica a éster trimetílico
del ácido trimelítico.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado
por que 1,3-dimetil-4-metoximetilbenzol juntamente con a-
proximadamente partes iguales en peso de éster metílico de
ácido 2,4-dimetilbenzoico, se oxida con oxígeno o gases
oxigenados en fase líquida, eventualmente bajo presión e-
levada, preferentemente a presiones de 1 a 10 atmósferas
efectivas, ventajosamente en presencia de catalizadores,
a temperaturas de 90 a 200°C, preferentemente de 120 a
165°C, se esterifica con metanol la mezcla de oxidación



288315

obtenida, se separa el éster por destilación en éster metílico de ácido 2,4-dimetilbenzoico, que se devuelve a la oxidación, y en una mezcla de éster dimetílico del ácido 4-metilortoftálico y éster dimetílico del ácido metiltereftálico, de la cual se precipita el último mediante adición de metanol, después de lo cual se transforma el éster dimetílico del ácido 4-metilortoftálico residual continuando la oxidación y por esterificación, en éster trimetílico del ácido trimelítico.

3.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno juntamente con éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico y éster dimetílico del ácido 4-metilortoftálico, se oxida con oxígeno o con gases oxigenados en fase líquida, eventualmente bajo presión elevada, preferentemente a presiones de 1 a 10 atmósferas efectivas, así como en presencia ventajosamente de catalizadores, a temperaturas de 90 a 200°C, preferentemente a 120-165°C, y después de la esterificación de la mezcla de oxidación, preferentemente con metanol, se separa por destilación el éster metílico en éster metílico de ácido 2,4-dimetilbenzoico, en una fracción de éster dimetílico de ácido dicarboxílico, de la que se separa, mediante adición de metanol, éster dimetílico del ácido metiltereftálico en estado puro y cristalino y éster trimetílico del ácido trimelítico, después de lo cual el éster metílico del ácido 2,4-dimetilbenzoico y la fracción de esteres dimetílicos de ácidos dicarboxílicos que queda después de separar el éster dimetílico del ácido metiltereftálico, se devuelve a la oxidación con 1,3-dimetil-4-metoximetil-benceno nuevo.

288315



4.- Procedimiento para la preparación de éster di
metílico del ácido metiltereftálico y de éster trimetíli-
co del ácido trimelítico.

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

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

Madrid, 24 MAY. 1963

Alberto de Eusebio
Por Fianza