

329474

C 36516 IVb/12 o und  
C 36517 IVb/12 o



20.11

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 BESCH  
RANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en Postfach  
107, Witten/Ruhr, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ACIDO TEREFTALI-  
CO A PARTIR DE PRODUCTOS OXIDADOS".

---

En la oxidación de p-xileno con agentes de oxidación,  
que contienen combinado el oxígeno, tales como por ejemplo  
ácido nítrico, se obtiene como producto final ácido teref-  
tálico, que para la fabricación de resinas alcídicas, fi-  
5 bras hilo o láminas de poliéster debe ser sometido todavía  
a una purificación intensa.

En la oxidación de p-xileno en fase líquida con óxi-  
geno o aire a temperatura elevada en presencia de cataliza-  
dores solubles se obtiene como producto final, prácticamen-  
10 te solo ácido p-toluílico.

En la oxidación de p-xileno en ácido acético y en presencia de catalizadores solubles y de los denominados iniciadores tales como por ejemplo compuestos de bromo se obtiene junto con el ácido p-toluílico predominantemente ácido tereftálico. Las exigencias para el material de los recipientes al emplear ácido acético y compuestos de bromo son considerables. Son necesarias temperaturas alrededor de 200°C y presiones alrededor de 20 a 30 atmósferas manométricas, para llegar a la etapa de ácido tereftálico. Para obtener un ácido tereftálico técnicamente utilizable, son precisas medidas de purificación.

En la memoria de la patente alemana 949.564 se propone la oxidación ulterior del ácido p-toluílico hasta la etapa del ácido tereftálico por oxidación del éster metílico. Mientras que el ácido p-toluílico libre se puede oxidar ulteriormente solo de manera difícil, la oxidación del éster metílico del ácido p-toluílico para obtener el éster monometílico del ácido tereftálico, discurre muy fácilmente.

La oxidación de p-xileno junto con éster metílico del ácido p-toluílico según la DBF 1.041,945 proporciona juntamente éster metílico del ácido p-toluílico sin reaccionar, ácido p-toluílico, éster monometílico del ácido tereftálico y ácido tereftálico libre. En la subsiguiente esterificación propuesta se obtiene una mezcla de éster metílico del ácido p-toluílico y de éster dimetílico del ácido tereftálico, que es separado por destilación. El éster metílico del ácido p-toluílico es devuelto a la oxidación y el éster dimetílico del ácido tereftálico es aislado para tratamiento ulterior de obtención de poliéster. El produc-



to final se caracteriza por una alta pureza ya que durante el procedimiento no se emplea ningún producto químico difícilmente separable y que proporcione reacciones secundarias. El ácido tereftálico libre resultante, en el procedimiento según la DBP 1.041,945 no es aislado como tal, antes bien es esterificado con metanol en el transcurso de la operación.

Para fines especiales, por ejemplo para la fabricación de resinas alcidicas se parte en la industria por razones técnicas y económicas de ácido tereftálico libre. La pureza del ácido tereftálico alcanzable con los medios hasta ahora conocidos, es suficiente para estos fines. Ocasionalmente se fabrica ya el denominado ácido tereftálico "de pureza para fibras", que es apropiado para la reacción directa con etilenglicol para obtener poliéster técnico para fibras.

Ensayos de aislar de los productos oxidados, el ácido tereftálico obtenido según la DBP 1.041,945 en los que está presente en una cantidad de aproximadamente 20% en peso, y de utilizarlo para fines técnicos, fracasaron por su insuficiente calidad. El ácido tereftálico libre separado como insoluble en metanol o insoluble en xileno posee un índice de saponificación de 630 a 645 (calculado: 675). Métodos simples de purificación, tal como la reprecipitación sobre la sal de amonio o sal alcalina, aguas de lavado ácidas y otros fallan más o menos. El problema de aislar de los productos oxidados siguiendo el procedimiento de la DBP 1.041,945, un ácido tereftálico técnicamente muy puro o fácilmente purificable ulteriormente, quedó hasta ahora sin resolver, aunque existe una necesidad técnica y econó-

26 JUN



mica.

Se ha encontrado ahora que a partir de los productos oxidados obtenidos según la DBP 1.041,945 se puede aislar un ácido tereftálico muy valioso, sometiendo a los productos oxidados a un tratamiento posterior.

Según el invento se puede llevar a cabo el tratamiento posterior como sigue:

- a) - Tratamiento posterior a temperatura elevada sin adiciones.
- b) - Tratamiento posterior a temperatura elevada con adiciones.

El tratamiento posterior sin adiciones puede tener lugar directamente después de acabada la oxidación en el mismo recipiente de oxidación, o en subsiguientes recipientes apropiados o en un sistema de tubos. Bajo agitación o bajo paso de un gas inerte como agente de transporte, se calienta el producto de oxidación, Una temperatura máxima de 250 °C es generalmente suficiente para producir el efecto del invento. Por correspondiente regulación se puede mantener la presión de oxidación, en aproximadamente 6 a 10 atmósferas manométricas. Una presión moderada es ventajosa ya que de esta manera se evitan considerablemente fenómenos de evaporación.

La separación del ácido tereftálico desde el producto oxidado, se verifica a continuación del tratamiento posterior o después de la adición de un disolvente orgánico, - en el que excepto el ácido tereftálico sean solubles todos los otros componente. Convenientemente se utiliza p-xileno. Mientras que para el aislamiento del ácido tereftálico a partir del producto oxidado no tratado es necesario 8 a 10

26 JUL



veces su cantidad en peso de p-xileno, para el aislamiento del ácido tereftálico después del tratamiento posterior según el invento basta 2 a 3 veces la cantidad en peso de p-xileno. La separación del ácido tereftálico desde el producto oxidado o desde la solución o suspensión tiene lugar por decantación, filtración en caliente o centrifugación. Especialmente se ha acreditado para esto un denominado "filtro Seitz", y según los métodos de trabajo y las condiciones previstas dadas se pueden emplear también ventajosamente -  
centrífugas continuas con rasqueta con dispositivos de lavado.

Mientras que el ácido tereftálico obtenido a partir de productos oxidados no tratados posteriormente, muestra una coloración violeta-gris y tiene un índice de saponificación de aproximadamente 635, el óxido tereftálico obtenido a partir de productos oxidados tratados posteriormente posee una coloración solo muy débil y un índice de saponificación de 675 a 676 (calculado: 676). El filtrado resultante es empleado directamente en la ulterior oxidación o es llevado por separación por destilación del p-xileno a la proporción cuantitativa exigida por la DBP 1.041,945, o es esterificado con metanol, en presencia de p-xileno, de una parte del p-xileno o después de una separación completa por destilación del p-xileno. La esterificación se puede llevar a cabo después de cada carga o a intervalos, para convertir el ácido p-tolúílico formado en el éster metílico del ácido p-tolúílico oxidable. Exigencias de trabajo o económicas pueden precisar fases de trabajo correspondientes modificadas.

El ácido tereftálico obtenido con el tratamiento pos

26 JUN 1954

terior según el invento es utilizable aparte de la fabricación de fibras de poliéster, en que se exige una pureza más alta, sin ninguna purificación ulterior, para muchos fines. Para la fabricación de fibras de poliéster por reacción directa con etilenglicol es necesario una purificación adicional según alguno de los procedimientos conocidos.

5

El tratamiento posterior con adiciones se diferencia del tratamiento posterior sin adiciones anteriormente descrito en que directamente después de la oxidación según la DEP 1.041,945 e inmediatamente antes del tratamiento posterior se añaden al producto oxidado hasta 100% en peso, calculado sobre el producto oxidado, de p-xileno o hasta 25% en peso de agua o un ácido carboxílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono hasta 10 veces el peso del producto oxidado.

10

15

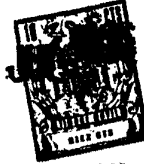
Las temperaturas y presiones se deben mantener dentro del mismo orden de magnitud que en el trabajo sin adiciones.

Las adiciones actúan en lo que se refiere a la pureza del ácido tereftálico resultante y a sus cantidades, de manera especialmente ventajosa. Una adición de 2 a 10% de agua, referido al peso del producto oxidado, trajo consigo un aumento en ácido tereftálico aislable de 40 a 60% en peso. La ventaja del tratamiento posterior con adiciones se refiere al manejo de los productos oxidados y al color del ácido tereftálico. El índice de saponificación tiene el valor calculado de 676.

20

25

Los valores y características reunidos en la siguiente tabla, reproducen claramente las ventajas del trabajo según el invento:



	Producto oxidado	Tratamiento posterior	Acido tereftálico libre aislado en %:	Índice de saponificación
	65/5/117	No tratado posteriormente	20,3%	641
5	65/5/117	Después de saponificación con KOH	37,0 %	660
	65/5/117	4 horas a 250°C	22,3 %	675
	65/5/117	4 horas/250°C/15% de p-xileno	24,2 %	676
	65/5/117	4 horas/250°C/15% de agua	32,3 %	676
10	65/5/117	4 horas/250°C/5% de agua	31,6 %	676
	65/5/117	2 horas/250°C/5% de agua	26,8 %	676
	65/5/117	0,5 horas/250°C/5% de agua	25,2 %	676
	65/6/104	2 horas/250°C/10% de agua	29,2 %	676
	65/5/104	2 horas/250°C/5% de agua	29,0 %	676
15	65/5/104	2 horas/250°C/30% de p-xileno y 3% de agua	21,4 %	676
	65/5/104	No tratado posteriormente	16,5 %	640

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 28 de Julio de 1.965 bajo los Números C. 36.516, IVb 12 o y C 36517 IVb 12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### NOTA

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:

26 JUL 1930

1º. - Un procedimiento para la fabricación de ácido tereftálico a partir de productos oxidados, caracterizado porque los productos oxidados son sometidos antes del empleo a un tratamiento posterior por elevación de la temperatura en ausencia o presencia de adiciones tales como --  
5 agua, disolventes orgánicos o ácidos carboxílicos inferiores, pudiendo realizarse también dicho tratamiento posterior bajo presión.

2º. - Un procedimiento según la reivindicación 1, --  
10 caracterizado porque las temperaturas para el tratamiento posterior están entre 180 y 280 °C.

3º. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como adiciones se utiliza hasta 25% en peso de agua y/o hasta 100% en peso de p-xileno --  
15 y/o hasta 10 veces la cantidad en peso de ácido acético.

4º. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento posterior se lleva a cabo continuamente en forma de un transporte a través de recipientes y/o de sistemas de tuberías.

5º. - Un procedimiento para la fabricación de ácido tereftálico a partir de productos oxidados.

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

La presente Memoria consta de ocho hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 JUL 1930

P.A.

Alberto de Ezaburu  
Por Fianza