

15 JUN. 1968

P - 38.462  
Nº 1803  
U.S Serial Nº 638.653



353898

15 JUN. 1968

**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

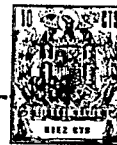
a nombre de AEROJET-GENERAL CORPORATION

entidad / de nacionalidad ~~XXXXXXXXXXXX~~ norteamericana

con domicilio en 9100 East Flair Drive, El Monte, California,  
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTER DE  
2-HIDROXIALCOHILO DE UN ACIDO POLICARBOXILICO ARO-  
Matico" (Clase Internacional C07c)

Q 5 JUL



Este invento se refiere a un procedimiento mejo-  
rado para la preparación de ésteres-2-hidroxi-  
alcohólicos de ácidos policarboxílicos aromáticos tales como terefta-  
lato de bis (2-hidroxi-etilo), que es un valioso producto  
5 intermedio útil para la preparación de poliésteres linea-  
les de alto peso molecular.

La reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos  
y diversos glicoles proporciona poliésteres lineales que  
tienen valiosas propiedades formadoras de película y de  
10 fibras. Es conocido el producto de la reacción de ácido  
tereftálico y un glicol de la serie  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , en que  $n$   
es un número entero de 2 a 10. Desde un punto de vista  
comercial, el polímero más valioso de esta clase es el po-  
li(tereftalato de etileno), que se prepara normalmente  
15 realizando una reacción de intercambio de éster entre el  
etilenglicol y el tereftalato de dimetilo para formar mo-  
nómero de tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo), que acto se-  
guido puede ser polimerizado para formar poli(tereftalato  
de etileno) a presión reducida. Otros materiales poliméri-  
cos útiles de naturaleza similar son los productos de con-  
densación de etilenglicol y de mezclas de ácido tereftáli-  
co y de ácido isoftálico.

Se han efectuado intentos de realizar la reacción  
directa de etilenglicol o de otros glicoles con ácidos di-  
25 carboxílicos aromáticos para producir directamente un di-  
carboxilato de bis-glicol apropiado para la ulterior poli-  
merización por condensación para formar los deseados poliés-  
teres lineales de alto peso molecular deseados. Dichos pro-  
cedimientos son difíciles a causa de la baja solubilidad  
30 del ácido, por ejemplo del ácido tereftálico, en el glicol

9.7.68



y el bajo grado de esterificación que podría obtenerse incluso en la presencia de un gran exceso de reaccionante de glicol. Además, el reaccionante de glicol experimenta invariablemente alguna auto-condensación durante la reacción de esterificación directa, dando como resultado la formación de éter-glicoles que afectan desfavorablemente al carácter de las fibras producidas a partir del poliéster. No obstante, más recientemente, se ha efectuado algún progreso técnico en este sentido.

Los productos de poliésteres lineales tales como poli(tereftalato de etileno) se obtienen con la mayor facilidad por una reacción de intercambio de éster. Sin embargo, este método de producción adolece de la desventaja inherente de que el ácido dicarboxílico aromático debe ser convertido primeramente en una etapa de esterificación inicial en el correspondiente éster dialcohílico de alta pureza, que en la mayor parte de los casos es el éster dimetílico. Este éster es sometido acto seguido a una reacción de intercambio de éster para la formación del deseado dicarboxilato de bis-hidroxietilo intermedio, que acto seguido es polimerizado para formar los deseados poliésteres de alto peso molecular. Se adoptó este método a causa de que el ácido tereftálico disponible era difícil de purificar y era más fácil preparar el éster dialcohílico puro para la reacción con etilenglicol. Para el trabajo más eficaz, la reacción de intercambio de éster debe ser conducida en la presencia de un gran exceso molar de glicol que acto seguido debe ser separado del éster monomérico, por ejemplo, por destilación, y debe ser recuperado en forma pura para recircularlo al procedimiento. Además, el alcohol



por ejemplo metanol, que se obtiene como un subproducto de la reacción de intercambio de éster, no puede ser desechado sino que debe ser recuperado y recirculado a la etapa de esterificación con el fin de realizar un trabajo eficaz y rentable en el procedimiento global.

Más recientemente, se han desarrollado procedimientos para la preparación de tereftalatos de glicol monoméricos por la reacción directa de ácido tereftálico con óxido de etileno en solución alcalina acuosa a una presión atmosférica o superior a la atmosférica. El procedimiento requiere equipos para presión y un gran exceso de óxido de etileno. A la presión atmosférica, se debe utilizar un exceso de más de 100% de óxido de etileno para obtener la reacción completa del ácido tereftálico. Mucha cantidad del óxido de etileno experimenta una reacción de autocondensación para formar productos indeseables, con lo cual el óxido de etileno en exceso no puede ser recuperado ni recirculado.

Todavía más recientemente, se ha desarrollado un procedimiento (Patente U.S.A. 2.901.505) en el que una solución de un ácido dicarboxílico aromático, en un disolvente que comprende una di-alcoholo inferior-formamida, es puesta en contacto con una cantidad casi estequiométrica de un óxido de alcoholeno a una temperatura desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 200°C, para formar un producto de reacción que comprende esencialmente el éster beta-hidroalcohólico del ácido dicarboxílico. El disolvente de alto punto de ebullición, por ejemplo N,N-dimetilformamida, es separado acto seguido del producto de reacción dejando el éster crudo deseado con excelente rendimiento.



Acto seguido, el producto puede ser liberado de contaminantes por métodos de purificación convencionales. El procedimiento requiere un largo periodo de tiempo para completar la reacción y, además, el disolvente es difícil de eliminar completamente a causa de su alto punto de ebullición.

La finalidad del presente invento es la de crear un procedimiento mejorado para la preparación de ésteres hidroxialcohólicos de ácidos policarboxílicos aromáticos con un alto rendimiento y con una alta conversión.

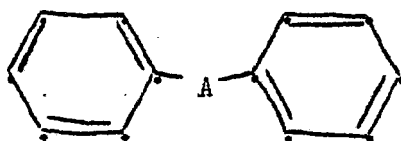
El procedimiento del presente invento es particularmente valioso para la preparación de monómero de tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo) por la reacción de óxido de etileno con ácido tereftálico, bajo presión, en la presencia de un catalizador del tipo de cromo. Sin embargo, el invento es aplicable en general a la preparación de otros ésteres alcohólicos de ácido tereftálico en que se emplean como reaccionantes otros óxidos de alcoholeno. Los óxidos de alcoholeno pueden tener de 2 a 10 átomos de carbono en la molécula. Diversos óxidos específicos incluyen, por ejemplo, óxido de etileno; óxido de propileno; 1,2-óxido de butileno; 2,3-óxido de butileno; óxido de isobutileno; 1,2-epóxi-pentano; 1,2-epoxi-hexano; 2,3-epoxi-1-propanol; óxido de ciclohexano; óxido de ciclopentano y similares. El óxido de alcoholeno puede tener un sustituyente aromático, por ejemplo, óxido de estireno, y similares. Pueden estar presentes en el sistema otros sustituyentes inertes para la reacción, tales como grupos halógeno, tal como por ejemplo epiclorhidrina, epibromhidrina y similares.

El procedimiento del presente invento puede emplearse para llevar a cabo la condensación de óxidos de



alcoholeno con ácidos ftálicos, particularmente ácido tereftálico y mezclas de los mismos. Se pueden emplear otros ácidos ftálicos que tienen uno o más sustituyentes de alcoholilo, por ejemplo, ácido 5-metil-isoftálico (ácido uviti-  
 5 co), ácido metil tereftálico, ácidos t-butilftálicos y similares. Sin embargo, para la finalidad principal del invento, se consideran principalmente ácidos que producirán poliésteres lineales relativamente insolubles de alto punto de fusión.

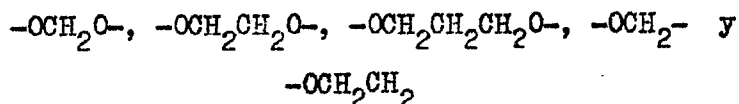
10 Aunque el presente invento es aplicable particularmente a la producción de ésteres de ácidos ftálicos, el procedimiento es aplicable también a cualquier otro derivado de ácido policarboxílico de hidrocarburos aromáticos, tal como ácido trimésico, ácido trimelítico, ácido  
 15 piromelítico, ácidos naftalenodi-tri- y tetra-carboxílicos, ácidos bifenil- di-, tri y tetracarboxílicos, así como derivados alcohólicos de los diversos ácidos policarboxílicos y los derivados de ácidos policarboxílicos de compuestos que tienen la siguiente estructura:



20 en que A es un grupo de puente tal como oxígeno, azufre, y N-R', en que R' es metilo, etilo, acetilo o cualquier grupo acilo superior. El resto A puede ser también un grupo alcoholeno, tal como metileno, etileno o  $(CH_2)_x$ , en que  
 x es un número entero hasta de aproximadamente 10. Además  
 25 A puede ser también un grupo de éter de alcoholeno tal co-



mo:



Aunque existe un amplio margen de procedimientos que pueden utilizarse para llevar a cabo este invento, una serie específica de condiciones que se han encontrado aplicables para la práctica de este invento consiste en poner en contacto el óxido de olefina, por ejemplo, óxido de etileno con el ácido ftálico en un autoclave bajo presión. En una realización, esto puede ser una suspensión del ácido tereftálico en un disolvente líquido inerte que tiene, típicamente, un punto de ebullición menor de aproximadamente 200°C, y deseablemente tiene un punto de ebullición dentro del margen de 50°C a 150°C, que comprende un disolvente de alcohol inferior-cetona, de hidrocarburo alifático, de hidrocarburo aromático o disolvente clorado. En esta realización del presente invento, se utilizan en calidad de medio de reacción metilisobutilcetona, tolueno o xileno. Pueden emplearse otros disolventes, por ejemplo, acetona, metilatilcetona, clorobenceno, benceno, ortodichlorobenceno, acetonitrilo, 2-nitropropano, dicloruro de etileno, (1,2-dicloroetano) y similares. Los disolventes pueden emplearse en forma sustancialmente pura o pueden ser modificados por la adición de proporciones desde pequeñas a moderadas, por ejemplo, desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50% en volumen de otros disolventes miscibles, para constituir mezclas disolventes. En general, es suficiente desde aproximadamente 1 hasta



aproximadamente 10 partes en peso del disolvente para disolver al menos parcialmente 1 parte en peso del ácido ftálico a la temperatura de la reacción, pero se pueden emplear menores cantidades de disolvente de manera que se forme una suspensión del ácido en el disolvente. Se pueden emplear mayores cantidades de disolvente, pero dichos casos se ha encontrado que son menos deseables económicamente.

Se ha establecido que la utilización del catalizador de cromo permite el empleo eficaz de disolventes que tienen normalmente solo una baja solubilidad para el ácido tereftálico u otro reaccionante de ácido ftálico. La posibilidad de que la reacción transcurra rápidamente tanto en suspensión como en solución permite la selección y utilización de disolventes reactivos menos costosos, tanto polares como no polares, que tienen características físicas deseables que facilitan la separación y recuperación del producto. La elección de disolvente es amplia, siendo, desde luego, una consideración principal el que el disolvente sea inerte, pero, habiendo satisfecho esta exigencia, se pueden utilizar disolventes que tienen normalmente una solubilidad baja o alta para el reaccionante de ácido ftálico. Típicamente, el disolvente utilizado es normalmente líquido a la temperatura ambiente, y preferiblemente tiene un punto de ebullición relativamente bajo para facilitar la recuperación del disolvente. Se apreciará que se pueden emplear disolventes de más alto punto de ebullición pero con alguna dificultad posible de recuperación del disolvente.

El óxido de olefina empleado en la reacción pue-



de ser añadido a la mezcla del ácido ftálico en disolvente, y toda la mezcla puede ser calentada hasta la temperatura de la reacción o, preferiblemente, la mezcla de ácido y de disolvente puede ser calentada hasta la temperatura de la reacción y el óxido de olefina puede ser añadido directamente a ésta. En el caso de óxido de etileno, que es un gas a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica, el óxido de olefina puede ser añadido al disolvente directamente, bajo presión. Los óxidos líquidos pueden ser añadidos directamente a la mezcla de reacción o bajo presión. Los óxidos sólidos, por ejemplo, óxido de estireno, pueden ser fundidos para formar un líquido o pueden ser disueltos en una cantidad adicional de un disolvente apropiado y añadidos directamente a la mezcla de reacción.

Tal como se indica anteriormente, la utilización de un disolvente inerte en unión con catalizadores cromo-cos proporciona buenos rendimientos y alta pureza del producto. Sin embargo, la utilización del disolvente inerte es un coste adicional tanto en términos de material como de equipo. De acuerdo con una realización preferida de este invento, el número de materiales que se requieren manipular puede ser reducido hasta un mínimo y pueden ser eliminados todos los disolventes extraños. Mas particularmente, se ha encontrado que la utilización de un producto final de éster fundido en calidad de medio disolvente elimina la necesidad de la utilización de cualesquiera otros disolventes orgánicos en calidad de medios de reacción; el producto de éster fundido actúa como un disolvente inerte.

Aunque se pueden utilizar un amplio margen de



proporciones moleculares, en la práctica de este invento, se ha encontrado que, en general, la proporción molecular de reaccionantes es la cantidad estequiométrica o casi la cantidad estequiométrica requerida para formar el deseado carboxilato de beta-hidroxiálcoholo. En la preparación del monoéster de ácido ftálico, se emplean proporciones desde aproximadamente 0,9 hasta aproximadamente 1,1 moles de óxido de alcoholeno por mol del ácido. En la preparación de bis-ésteres, se evita un gran exceso de óxido de olefina ya que dicho exceso de reaccionante no afecta deseablemente al rendimiento de producto y, típicamente, se utilizan 1,8 a 2,5 o 3 moles del óxido de alcoholeno por mol del ácido ftálico. En el caso de óxido de etileno y ácido tereftálico se prefiere un margen más estrecho, por ejemplo desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 2,2 o 2,5 moles de óxido de etileno por mol de ácido tereftálico.

Son necesarias velocidades de reacción rápidas para una aplicación comercial a gran escala. La reacción de condensación puede llevarse a cabo a una temperatura desde aproximadamente la temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) hasta aproximadamente  $250^{\circ}\text{C}$ , generalmente menos de  $200^{\circ}\text{C}$ , y típicamente dentro del margen de  $100^{\circ}\text{C}$  hasta  $165^{\circ}\text{C}$  dependiendo la temperatura exacta de los reaccionantes particulares empleados.

A las temperaturas más elevadas dentro del margen de 200 a  $250^{\circ}\text{C}$ , puede tener lugar condensación parcial de los dicarboxilatos de bis(2-hidroxiálcoholo) inicialmente formados, dando lugar a la formación de poliésteres de bajo peso molecular que pueden ser polimerizados adicio-

15 JUL



nalmente para formar poliésteres de alto peso molecular. Para la preparación de tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo), las temperaturas de trabajo son deseablemente menores de 200°C, y preferiblemente están dentro del margen desde 5 aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 165°C. La reacción puede conducirse a la presión atmosférica. Sin embargo, en la realización preferida del invento, lo más deseable es llevar a cabo las reacciones a temperaturas elevadas y presiones mayores que la atmosférica, particu- 10 larmente cuando uno o más de los reaccionantes, por ejemplo óxido de etileno, es un gas. Cuando se emplean dichas presiones elevadas, estas pueden estar dentro del margen desde la presión atmosférica hasta de 35 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, o incluso superiores, estando típicamente la presión 15 dentro del margen de 7 a 14 kg/cm<sup>2</sup> manométricos.

Se observará que el tiempo y la temperatura son variables relacionadas entre ellas, y el período de tiempo requerido para el completamiento de la reacción dependerá en una gran extensión de la temperatura empleada.

20 Generalmente, la reacción está esencialmente completa dentro del espacio desde aproximadamente 3 minutos hasta aproximadamente 3 horas. A las temperaturas superiores dentro del margen de 200 a 250°C pueden ser suficientes desde 3 a 10 minutos.

25 El procedimiento del presente invento se conduce en la presencia de un catalizador del tipo de cromo trivalente. Es bien conocido en el ramo que el óxido de etileno reaccionará con el ácido ftálico en la ausencia de un catalizador, pero la reacción es muy lenta y frecuen- 30 temente no llega a completarse. Para los fines de este in-



vento, se puede utilizar un amplio margen de concentraciones de catalizador. Generalmente, estas oscilarán entre 0,01% y aproximadamente 5% en peso, basado en el ácido ftálico. Sales de cromo trivalente útiles en calidad

5 de catalizadores son: octoato de cromo trivalente, acetato de cromo trivalente, benzoato de cromo trivalente, toluato de cromo trivalente, acetilacetato de cromo trivalente, naftenato de cromo trivalente, oleato de cromo trivalente, tereftalato de cromo trivalente, o similares.

10 Las sales de tereftalato pueden ser añadidas tal como están, o pueden ser formadas in situ por la adición de la sal de cromo trivalente de un ácido dibásico débil a la mezcla de reacción que contiene ácido tereftálico. Se pueden emplear diversos materiales inorgánicos tales como

15 óxido de cromo trivalente, cromito de cobre y similares. Se ha observado que los compuestos de cromo hexavalente, cuando son añadidos a una reacción, provocarán oxidación y a su vez serán reducidos a la forma trivalente y por lo tanto resultan eficaces en calidad de catalizadores.

20 Otras sales que se pueden utilizar incluyen hexanoato de cromo trivalente, pentanoato de cromo trivalente, butirato de cromo trivalente, 2-etil-hexanoato de cromo trivalente, decanoato de cromo trivalente, oleato de cromo trivalente, 2-octenoato de cromo trivalente, toluato de cromo trivalente, cresilato de cromo trivalente,

25 benzoato de cromotrivalente, alcoholbenzoatos de cromo trivalentes, naftenatos de cromo, alcóxidos de cromo, sales mixtas de cromo trivalente, tales como glicolato, acetilacetato y versanatos. Generalmente, aunque no necesariamente,

30 los catalizadores de cromo trivalente contie-



nen desde 6 hasta aproximadamente 60 átomos de carbono.

También son aplicables a este invento las sales crómicas inorgánicas, tales como cloruro crómico, fluoruro crómico e hidróxido crómico.

5 Una realización específica de este invento es un procedimiento en el que el tereftalato de bis(2-hidroxietilo) puede ser aislado con buenos rendimientos con una pureza aceptable para utilizarse en la preparación de poliesteres lineales de alto peso molecular. Más específicamente, este invento describe varios métodos para el aislamiento de tereftalatos de bis(2-hidroxietilo) puro que  
10 tiene un contenido muy bajo de metales, y los cuales métodos son adaptables o conducen a técnicas de producción en masa.

15 En la práctica del presente invento, la cantidad estequiométrica de óxido de olefina, por ejemplo, óxido de etileno bajo presión, es añadida a una suspensión del ácido en un disolvente que contiene el catalizador, por ejemplo, ácido tereftálico en tolueno en presencia de  
20 octoato de cromo, a la temperatura de la reacción, para la formación del tereftalato de glicol monomérico. Un pequeño exceso de óxido de etileno, por ejemplo, hasta de aproximadamente 20% sobre una base molar, puede ser añadido deseablemente, pero se puede emplear un exceso sustan-  
25 cial. La solución es mantenida a la temperatura de la reacción dentro del margen de 100 a 200°C durante desde aproximadamente 3 minutos hasta aproximadamente 2 horas hasta que la reacción esté esencialmente completa, tal como se indique por una lectura de manómetro de presión constante.  
30 El disolvente es eliminado acto seguido, por ejemplo, por



destilación bajo presión reducida y el producto es recuperado en calidad de residuo. Preferentemente, la eliminación de disolvente se efectúa a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, por debajo de 100°C y preferiblemente por debajo de aproximadamente 80°C con el fin de evitar la polimerización por condensación del tereftalato de glicol monomérico, para formar sustancias monoméricas de bajo peso molecular. El éster residual puede ser purificado por recristalización desde una variedad de disolventes, tales como agua, metiletilcetona, acetona o similares. Cuando se emplea agua como el disolvente para la recristalización, se observa una eliminación sustancialmente completa de las impurezas metálicas, particularmente de cromo y de poli(tereftalato de etileno) de bajo peso molecular, desde el bis-éster residual. Esta eliminación proporciona un producto de alta pureza para la etapa de polimerización final. Dado que la utilización pretendida del monómero es para fines de polimerización, no será perjudicial si se forma una pequeña cantidad de poliéster de bajo peso molecular por la homopolimerización del tereftalato de hidroxietilo o por su interacción con ácido tereftálico. Esto puede ocurrir durante la reacción o durante la eliminación del disolvente de la reacción. Frecuentemente, se utiliza un adsorbente, por ejemplo, carbón orgánico activado, en la clarificación de las soluciones antes mencionadas.

En la práctica del presente invento a una gran escala, es práctico llevar a cabo la sucesión de etapas de una manera discontinua o continua. Por ejemplo, en el procedimiento discontinuo, la reacción inicial puede ser

15 JUN 1968



conducida en un gran autoclave a presión y acto seguido, después de completarse la reacción, el reactor será enfriado, y las subsiguientes operaciones serán conducidas de la manera discontinua usual. Alternativamente, el procedimiento puede ser conducido de forma continua bombeando los reaccionantes, catalizador y disolvente, bajo presión, dentro de un reactor tubular calentado o a través de una serie de autoclaves agitados de múltiples etapas. Hay una variedad de procedimientos que pueden utilizarse acto seguido para obtener el producto puro por medio de procedimientos continuos. Si se escoge un disolvente hidrocarbonado o halocarbonado sustancialmente inmiscible, tal como tolueno, xileno, clorobenceno, cloruro de etileno, hexano u optano, después de disminuir la presión hasta la presión atmosférica, el disolvente puede ser aliminado completamente por destilación azeotrópica con vapor de agua. La solución acuosa residual es tratada acto seguido con un adsorbente, tal como carbón orgánico, y el adsorbente es eliminado por filtración, centrifugación, decantación continua o por otros medios similares y es desechado. Los líquidos acuosos clarificados son acto seguido evaporados bajo presión reducida y son secados de una manera continua para producir el producto puro, o alternativamente, el líquido acuoso clarificado, después de concentración bajo vacío, es enfriado para cristalizar el tereftalato de bis-(2-hidroxietilo) que es separado de forma continua, secado y envasado. Los líquidos residuales de esta última separación son concentrados de nuevo bajo vacío y son recirculados al lugar de la mezcla de reacción acuosa inicial justamente antes del tratamiento con adsorbente.



Todavía otro procedimiento susceptible de trabajo continuo es el de conducir la reacción en un disolvente hidrocarbonado o halcarbonado tal como anteriormente. Sin embargo, precediendo a la disminución de la presión hasta la presión atmosférica, la mezcla de reacción pasará a través de una zona de enfriamiento. Después de la descarga hasta la presión atmosférica, la mezcla caliente puede ser diluida con disolvente tales como acetona o metil etil cetona en una relación tal que proporcione una miscibilidad completa. Esta solución es tratada acto seguido con un adsorbente que puede ser eliminado por filtración, decantación o centrifugación continua. Los líquidos clarificados pueden ser separados acto seguido de acetona o de metiletiletona, y los líquidos residuales pueden ser enfriados para separar cristales de refталato de bis(2-hidroxietilo). Acto seguido, estos cristales pueden ser separados de forma continua por ejemplo por centrifugación o filtración y pueden ser secados. El hidrocarburo o halohidrocarburo residual es enviado a una columna de recuperación continua y después es recirculado a la etapa de reacción inicial.

Todavía otro procedimiento para la realización continua será el de conducir la reacción de óxido de etileno con ácido tereftálico y el catalizador de sal de cromo en un disolvente miscible tal como metilisobutilcetona. La mezcla de reacción caliente, después de alguna reducción de temperatura y disminución hasta la presión atmosférica, es clarificada continuamente de material en forma de partículas, y la metilisobutilcetona es eliminada completamente con vapor de agua. El disolvente de metilisobutilcetona



recuperado es hecho circular después de esto a través de una etapa de secado, y después es recirculado a la etapa de reacción inicial. La solución acuosa residual de la destilación con vapor de agua es tratada con adsorbente, por ejemplo carbono orgánico, y es clarificada continuamente y el adsorbente es desechado. Acto seguido los líquidos acuosos clarificados son, avaporados en vacío y son secados de una manera continua para rendir el producto puro, o alternativamente los líquidos concentrados son enfriados para cristalizar el producto, que acto seguido es retirado y secado. Las aguas madres son concentradas de nuevo y recirculadas a la etapa de adsorción y clarificación. Otra modificación de este mismo procedimiento implica extraer la metilisobutilcetona clarificada desde la reacción, en contracorriente con agua moderadamente caliente. La metilisobutilcetona agotada resultante es enviada acto seguido a una operación de secado y de separación y es recirculada a los reactores iniciales. Los extractos acuosos son concentrados entre tanto bajo vacío, y son enviados a la clarificación antes mencionada con adsorbente y todas las subsiguientes operaciones serán las mismas que anteriormente.

En general, cuando no se utiliza el disolvente líquido inerte, se combinan el ácido ftálico y el catalizador de cromo, y la suspensión es bombeada a una zona de reacción calentada y se añade óxido de etileno, en isocorriente o en contracorriente. Después de un tiempo de reacción apropiado, que depende de la concentración de catalizador y de la temperatura de reacción (normalmente a una temperatura desde 25°C hasta 250°C), la mezcla de reacción es



15 J

retirada. En este momento, se dispone de varios modos de tratamiento alternativos. Una alternativa es la de enfriar una porción de la mezcla de reacción que corresponde a la cantidad de ácido añadido a una temperatura por debajo de aproximadamente 130°C, pero por encima del punto de fusión del medio de reacción (normalmente aproximadamente 100°C a 110°C), y el catalizador residual, acompañado por cualquier cantidad de ácido ftálico que no ha reaccionado, es separado y recirculado al punto de partida junto con la porción principal de la mezcla de reacción fundida. Alternativamente, una porción de la mezcla de reacción, que se corresponde en la cantidad al ácido ftálico añadido, es disuelta en agua, y el catalizador insoluble y el ácido que no ha reaccionado son separados, secados y recirculados al punto de partida junto con la porción principal de la mezcla de reacción fundida. Si se utiliza la primera alternativa, la porción de mezcla de reacción clarificada es disuelta acto seguido en agua y, en este momento, está en el mismo estado que en la segunda alternativa antes citada.

En cualquier caso, la solución acuosa del éster es acto seguido enfriada y dejada cristalizar. Los cristales son separados y purificados por medios convencionales a partir de agua adicional de nueva aportación. Preferiblemente, todas las etapas subsiguientes utilizan los filtros de purificaciones previas que fluyen en contracorriente con el producto de reacción, de manera tal que los materiales crudos están siendo disueltos siempre en una solución saturada procedente de la purificación previa. Así, hay siempre una corriente de agua de nueva aportación que

11.7.68



15 JUN

penetra en la etapa de purificación final, y se retira una corriente de desecho de la etapa de recristalización inicial. Dependiendo de las temperaturas de reacción y de los catalizadores utilizados, es necesario utilizar algunas veces un adsorbente o desionizador tal como carbón orgánico, alúmina, gel de sílice, resinas de intercambio de iones catiónicas, y similares, en la primera etapa de recristalización. Sin embargo, la utilización de dichos adsorbentes o desionizadores no es absolutamente necesaria para producir un producto de éster esencialmente puro, con buenos rendimientos.

Las precedentes descripciones son simplemente ilustrativas de algunos de los muchos métodos posibles de adaptar el presente procedimiento a funcionamiento continuo y no han de ser consideradas de ninguna manera como limitativas. Con el fin de ilustrar adicionalmente la naturaleza del presente procedimiento, se presentan los siguientes datos y ejemplos.

EJEMPLO I

20 Preparación de tereftalato de bis (2-hidroxietilo)  
A.- Utilizando equipo de laboratorio convencional a la presión atmosférica.

El equipo utilizado en este experimento fué un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 litro, equipado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo. Al matraz limpio se añadieron 300 mililitros de metilisobutilcetona y 41,5 g (0,25 moles) de ácido tereftálico. A esta suspensión se añadieron directamente 24,2 g, 0,55 moles (10% en moles de exceso) de óxido de etileno, que



5 contenía suficiente cantidad de octoato de cromo (0,415 g) para proporcionar 1% en peso de ácido. Con agitación, la temperatura fué elevada y fué mantenida entre 40 y 50°C. Periódicamente, con el fin de determinar cualitativa-

10 te la extensión de la reacción, se tomaron muestras y se vigilaron por análisis de infrarrojos en cuanto a la desaparición de la banda de carbonilo ácido (1.700-1.710  $\text{cm}^{-1}$ ). Después de 8 horas, la suspensión de reacción fué filtrada en caliente y el sólido fué lavado dos veces

15 con acetona. El sólido fué secado, pesado (24,48 g) y fué identificado como ácido tereftálico que no había reaccionado por análisis de infrarrojos (1.700  $\text{cm}^{-1}$ ) (C = O) y por el punto de fusión ( $>300^{\circ}\text{C}$ ). El filtrado (400 ml) fué añadido con agitación a 1200 mililitros de hexanos mixtos

20 para precipitar el éster de tereftalato. El sólido precipitado fué filtrado, secado, pesado (25,8 g, 0,102 moles) y fué identificado como el tereftalato de bis(2-hidroxi-tilo) por infrarrojos (3.500  $\text{cm}^{-1}$ (OH)), por punto de fusión y por análisis elemental. Bajo estas condiciones, la

25 conversión de ácido fué de 41% y el rendimiento de producto aislado fué de 99%.

En un experimento similar, bajo las mismas condiciones de reacción, pero sustituyendo la metil isobutil cetona por dicloruro de etileno en calidad de disolvente,

25 la conversión del ácido fué de 17,35% y el rendimiento de éster fué de 98%.

#### B.- Utilizando un autoclave a presión de 1 litro.

El reactor empleado en este experimento fué un autoclave de acero inoxidable de 1 litro, movido por aire,



agitado magnéticamente, equipado con los servicios usuales.

Al reactor limpio se añadieron 500 cm<sup>3</sup> de metil isobutil cetona que contenían suficiente cantidad de octoato de cromo (0,415 g) para proporcionar 1% en peso del ácido tereftálico, que fué añadido a una cantidad de 41,5 g (0,25 moles). El reactor fué cerrado herméticamente y se introdujeron 24,2 g, 0,55 moles (10% en moles de exceso) de óxido de etileno, desde un cilindro anejo. El agitador magnético accionado por aire fué activado. Se dejó que la temperatura se elevase cuidadosamente hasta 90°C a 2,10 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. A esta temperatura y durante un período de 2,25 horas, la presión disminuyó hasta 0,875 kg/cm<sup>2</sup> manométricos (presumiblemente la presión parcial de la metil isobutil cetona a 90°C). Todo el sistema fué enfriado hasta 50°C, fué comunicado con la atmósfera ambiente y el contenido fué transferido a un vaso. La mezcla de reacción fué filtrada, y el filtrado (600 mililitros) fué dividido en tres porciones iguales (de 200 mililitros cada una). La porción A fué añadida a 600 mililitros de hexanos mixtos, para efectuar la precipitación del éster de tereftalato. El producto fué filtrado, lavado con hexano, secado y pesado (21,0 g, 0,0826 moles). La porción B, fué tratada con 3 g de carbón orgánico activado a entre 40 y 50°C durante 30 minutos, fué filtrada, fué enfriada hasta la temperatura ambiente, y el producto fué precipitado añadiendo la solución a hexanos mixtos. El sólido fué filtrado, secado y pesado (21,2 g, 0,00833 moles). La porción C fué enfriada hasta 5 a 10°C, y el sólido precipitado fué filtrado, secado y pesado (13,9 g, 0,055 moles).



les). Bajo estas condiciones de trabajo ( $90^{\circ}\text{C}/2,10 \text{ kg/cm}^2$  manométricos), la conversión de ácido tereftálico era cuantitativa, y el éster fué aislado con rendimientos de 99,5% (porción A), 100% (porción B), y 66% (porción C).

5

### EJEMPLO II

#### Preparación de diversos derivados de tereftalatos

El 1,2-epoxibutano y el epoxiciclohexano fueron hechos reaccionar, respectivamente, sin disolvente, con ácido tereftálico, utilizando una pequeña cantidad de octoato de cromo en un equipo de vidrio a la presión atmosférica. Después de 4 horas a entre  $60$  y  $65^{\circ}\text{C}$ , los ésteres fueron aislados. El tereftalato de bis(2-hidroxitulilo) tenía un punto de fusión de aproximadamente  $104$  a  $106^{\circ}\text{C}$ . El tereftalato de bis(2-hidroxiciclohexilo) tenía un punto de fusión de aproximadamente  $124$  a  $130^{\circ}\text{C}$ .

15

### EJEMPLO III

#### Selección de disolvente utilizando un autoclave de 1 litro

El bajo punto de ebullición ( $10^{\circ}\text{C}$ ) del óxido de etileno limita la temperatura de reacción que se puede obtener en la presencia de un disolvente, a menos que se emplee presión. La primera serie de experimentos se condujo en un autoclave a presión empleando ácido tereftálico de calidad técnica en la presencia de un disolvente. La tabulación de los resultados es mostrada seguidamente en la Tabla I. Se utilizó en todos los experimentos una proporción molar de 1 mol de ácido tereftálico a 2,2 moles de óxido de etileno, y 1% de octoato de cromo (basado en el peso de ácido). "Kg/cm<sup>2</sup> manométricos" designan el perfil de la pre-

25



sión observado en el reactor. En la Tabla, "conversión" designa el porcentaje de ácido tereftálico convertido en otros productos, y "rendimiento" indica el porcentaje de producto aislado basado en ácido convertido.



TABLA I

Disolvente <sup>e</sup>	Condiciones de reacción			Porcentaje	
	°C	Kg/cm <sup>2</sup> manométricos	tiempo, horas	Conversión	Rendimiento
Ninguno	160-165	9,45-7,91	4,00	10,0	d
Acetona	160-165	14,00-5,25	1,75	96,75	87,2
2-Butanona	75	0-1,82-1,26	3,75	49,5	87,1 <sup>a</sup>
Metil isobutil cetona	90	0-2,10-0,875	2,25	100,0	66,0 <sup>b</sup>
Dioxano	160-165		1,50	100,0	100,0 <sup>a</sup>
Etilénglicol	160-165		1,50	100,0	100,0 <sup>c</sup>
Agua	160-165		1,50	0,0	d
Etanol	160-165		1,50	3,0	-
Monoclorobenceno	160-165		1,50	83,7	d
Tolueno	160-165		1,50	98,3	d
Tolueno y acetona	160-165		1,25	100,0	d
Xileno	160-165		1,50	85,0	d
1,2-Dicloroetano	160-165	1,75-5,25-2,80	2,0	100,0	d
				99,2	80,0

<sup>e</sup> Empleado en una proporción en peso de 1 a 5 de ácido tereftálico a disolvente

<sup>a</sup> Una parte alícuota (en volumen) fué tratada con hexanos mixtos para precipitar producto (una parte de solución de cetona por tres partes de hexano).

<sup>b</sup> Una parte alícuota de solución de cetona fué enfriada hasta 5 a 10°C, fué filtrada y secada.

<sup>c</sup> Una parte alícuota similar fué tratada con carbón orgánico activado a 40-50°C durante 30 minutos, fué filtrada, fué enfriada hasta la temperatura ambiente y el producto fué precipitado añadiendo hexanos mixtos.

<sup>d</sup> No se determinó el rendimiento.

TABLA I

<u>Disolvente</u> <sup>6</sup>	<u>Condiciones de reacción</u>			<u>Conve:</u>
	<u>°C</u>	<u>Kg/cm<sup>2</sup> manomé- tricos</u>	<u>tiempo, ho- ras</u>	
Ninguno	160-165	9,45-7,91	4,00	10,
Acetona	160 -165	14,00-5,25	1,75	96,
2-Butanona	75	0-1,82-1,26	3,75	49,
Metil isobutil cetona	90	0-2,10-0,875	2,25	100,
Dioxano	160-165		1,50	100,
Etilénglicol	160-165		1,50	0,
Agua	160-165		1,50	3,
Etanol	160-165		1,50	83,
Monoclorobenceno	160-165		1,50	98,
Tolueno	160-165		1,50	100,
Tolueno y acetona	160-165		1,25	85,
Xileno	160-165		1,50	100,
1,2-Dicloroetano	160-165	1,75-5,25-2,80	2,0	99,

<sup>6</sup> Empleado en una proporción en peso de 1 a 5 de ácido tereftálico a disolvente

<sup>a</sup> Una parte alícuota (en volumen) fué tratada con hexanos mixtos para precipitar producto (una parte de solución de cetona por tres partes de hexano).

<sup>b</sup> Una parte alícuota de solución de cetona fué enfriada hasta 5 a 10°C, fué filtrada y secada.

<sup>c</sup> Una parte alícuota similar fué tratada con carbón orgánico activado a 40-50°C durante 30 minutos, fué filtrada, fué enfriada hasta la temperatura ambiente y el producto fué precipitado añadiendo hexanos mixtos.

<sup>d</sup> No se determinó el rendimiento.



Tiempo, horas	Porcentaje	
	Conversión	Rendimiento
4,00	10,0	d
1,75	96,75	87,2
3,75	49,5	87,1 <sup>a</sup>
2,25	100,0	66,0 <sup>b</sup>
		100,0 <sup>a</sup>
		100,0 <sup>c</sup>
1,50	100,0	d
1,50	0,0	-
1,50	3,0	-
1,50	83,7	d
1,50	98,3	d
1,50	100,0	d
1,25	85,0	d
1,50	100,0	d
2,0	99,2	80,0

ácido te-

n hexanos  
lución de

enfriada has-

bón orgáni-  
litrada, fué  
ucto fué



EJEMPLO IV

Variaciones de la proporción de disolvente a ácido.

Se condujo una serie de experimentos en el auto-clave a presión para la preparación del éster en cuestión, en que la proporción de disolvente a ácido fué hecha variar para estudiar el efecto de esta proporción; el disolvente empleado fué metilisobutilcetona. Los resultados están tabulados en la tabla II. Se utilizó una proporción de 1 mol de ácido tereftálico por 2,2 moles de óxido de etileno. La reacción se condujo a entre 160 y 165°C durante 0,5 horas, después de lo cual la mezcla fué filtrada y añadida a n-hexano para efectuar una precipitación de producto. El producto fué aislado y secado. Se tomaron los puntos de fusión y se determinaron los índices de saponificación de los éster-dioles y se corrigieron en cuanto a la acidez (índice de saponificación teórico 440,5), las conversiones de ácido fueron superiores a 98% y los rendimientos aislados fueron mayores de 95%.

TABLA II

<u>Proporción en peso de ácido a disolvente</u>	<u>Índice de Saponificación</u>
1 / 6	452
1 / 9	428
1 / 12	429



EJEMPLO V

Modo de adición del óxido de etileno.

El modo de adición del óxido de etileno fué in-  
 vestigado, utilizando el autoclave, en cuanto a la varia-  
 5 ción de los tiempos de reacción y otros cambios. Las reac-  
 ciones se condujeron a 160-165°C y utilizando una propor-  
 ción de 1 mol de ácido tereftálico por 2,2 moles de óxido  
 de etileno y 1% de octoato de cromo (basado en el peso de  
 ácido). El producto fué aislado de una manera similar a la  
 10 del ejemplo IV precedente. La conversión de ácido fué quan-  
 titativa y el rendimiento aislado fué mayor de 95%. Los re-  
 sultados de este ejemplo están citados en la tabla III.

TABLA III

<u>Modo de adición del óxido de etileno</u>	<u>Tiempo de reacción, horas</u>	<u>Índice de sa- ponificación</u>
El catalizador de cromo en óxido de etileno añadido a la temperatura de la reacción.	2,00	428
El óxido de etileno añadido directamen- te a la mezcla de reacción catalizada a la temperatura de reacción.	0,50	429
El óxido de etileno añadido a la mezcla de reacción cataliza- da inicialmente an- tes del calentamiento.	2,25	432

<sup>a</sup> El índice de saponificación teórico es de 440,5



### EJEMPLO VI

#### Variación de la proporción de ácido tereftálico a óxido de etileno.

5 Se condujeron varios experimentos para evaluar el efecto de la proporción molar de ácido tereftálico a óxido de etileno sobre la conversión. Las condiciones de reacción y el método de aislamiento del producto fueron iguales a las utilizadas en el ejemplo IV. Los resultados están indicados en la tabla IV.

10

TABLA IV

<u>Proporción molar de ATF/OE</u>	<u>Porcentaje</u>	
	<u>Conversión</u>	<u>Rendimiento</u>
1 / 1,6	78,5	98
1 / 2,2	~ 98,0	98
1 / 2,4	100,0	99

### EJEMPLO VII

#### Estudios de velocidad.

##### A.- A diversas temperaturas.

15 Se condujo un estudio de velocidad para establecer la temperatura de reacción óptima en la preparación de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) a partir de 1'0 moles de ácido tereftálico y 2,2 moles de óxido de etileno utilizando 1% de octoato de cromo (basado en el peso de ácido) en calidad de catalizador, y 800 g. de metiliso-  
20 butilcetona en calidad de disolvente, en un autoclave a presión. Todos los materiales de la reacción excepto el óxido de etileno fueron colocados en el autoclave y se  
12.7.68

15 JU



aplicó calor, con agitación. En todos los casos a la temperatura deseada, cuando el óxido de etileno fué introducido bajo presión de nitrógeno (17,5 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos), tuvo lugar en desprendimiento de calor (10 a 20°) y una elevación de presión. Después del desprendimiento de calor inicial, la presión y la temperatura del sistema comenzaron a disminuir. Cuando cesó de disminuir la presión manométrica a aproximadamente la temperatura de reacción deseada, se consideró que la reacción estaba completa. La mezcla de reacción fué enfriada hasta 80°C, fué filtrada y fué añadida a n-hexano para precipitar el ésterdiol. Después de filtración, el producto crudo fué secado para determinar el rendimiento. La conversión de ácido fué cuantitativa y el rendimiento aislado varió con la temperatura de reacción. Los resultados de este ejemplo están indicados en la tabla V.



TABLA V

Condiciones de Reacción			Porcentaje		
Temperatura °C	Kg/cm <sup>2</sup> manométrico	Tiempo, minutos para la conversión completa.	Conversión <sup>b</sup>	Rendimiento <sup>c</sup>	Índice de saponificación <sup>d</sup>
121-130	7,35-3,06	86,0	100	95,6	424
141-146	9,10-2,87	56,0	100	94,2	421
160-162	7,35-2,03	33,0	100	98,0	424
174-176	11,13-3,57	21,0	100	92,0	423
192-195	12,60-6,02	11,0	100	92,5	426
205-216	14,63-9,03	8,0	100	96,0	431
218-225	14,56-8,33	4,5	100	88,7	434
236-240	17,50-10,64	3,5	98	87,3	438

<sup>a</sup>Kg/cm<sup>2</sup> manométricos designa el perfil de presión en el momento de la adición de óxido de etileno con una lectura manométrica constante.

<sup>b</sup>Conversión de ácido tereftálico en otros materiales.

<sup>c</sup>Rendimiento designa el producto aislado basado en el ácido convertido.

<sup>d</sup>El índice de saponificación teórico es de 440,5.

TABLA V

Condiciones de Reacción			
Temperatura °C	Kg/cm <sup>2</sup> manométricos <sup>a</sup>	Tiempo, minutos para la conversión completa.	Conversión
121-130	7,35-3,03	86,0	100
141-146	9,10-2,87	56,0	100
160-162	7,35-2,03	33,0	100
174-176	11,13-3,57	21,0	100
192-195	12,60-6,02	11,0	100
205-216	14,63-9,03	8,0	100
218-229	14,56-8,33	4,5	100
238-240	17,50-10,64	~ 3,5	98

<sup>a</sup> Kg/cm<sup>2</sup> manométricos designa el perfil de presión en el momento de la adición de óxido de etileno con una lectura manométrica constante.

<sup>b</sup> Conversión de ácido tereftálico en otros materiales.

<sup>c</sup> Rendimiento designa el producto aislado basado en el ácido convertido.

<sup>d</sup> El índice de saponificación teórico es de 440,5.



Porcentaje

Minutos de conversión	Conversión <sup>b</sup>	Rendimiento <sup>c</sup>	Índice de saponifi- cación <sup>a</sup>
5,0	100	95,6	424
5,0	100	94,2	421
5,0	100	98,0	424
4,0	100	92,0	423
4,0	100	92,5	426
5,0	100	96,0	431
4,5	100	88,7	434
3,5	98	87,3	438

a en el

b lectura

bles.

en el éci-



B.- Con diversas concentraciones de catalizador.

Se empleó octoato de cromo trivalente en diversas cantidades (0,4 a 1,0% basado en el peso de ácido) para establecer la concentración óptima del catalizador en la preparación de tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo) a partir de una calidad purificada de ácido tereftálico (0,25 moles) y óxido de etileno (0,55 moles). Los experimentos se condujeron en un autoclave a presión a 160-165°C, utilizando 200 g. fr metilisobutilcetona en calidad de disolvente. El producto fué aislado de una manera similar al ejemplo VII A.- La conversión del ácido fué casi cuantitativa. Los resultados de este ejemplo VII B están tabulados en la tabla VI.



15 JUL

TABLA VI

Condiciones de reacción			Producto	
Porcentaje de octoato de cromo <sup>a</sup>	Tiempo, en minutos para conversión completa <sup>b</sup>	K <sub>g</sub> /cm <sup>2</sup> manométricos	% Rendimiento	Índice de saponificación <sup>c</sup>
1,00	33	7,35-2,10	98,0	423
0,50	43	8,05-4,34	96,6	423
0,40	67	9,80-4,06	97,5	423
0,25	86	9,10-4,62	98,0	424

<sup>a</sup> Porcentaje de octoato de cromo trivalente basado en el peso de ácido.

<sup>b</sup> Conversión de ácido tereftálico en otros productos.

<sup>c</sup> El índice de saponificación teórico es de 440,5

TABLA VI

Condiciones de reacción			
Porcentaje de octoato de cromo <sup>a</sup>	Tiempo, en minutos <sup>b</sup> para conversión completa	Kg/cm <sup>2</sup> manométricos	% Rendimi
1,00	33	7,35-2,19	98,
0,50	43	8,05-4,34	96,
0,40	67	9,80-4,06	97,
0,25	88	9,10-4,62	98,

<sup>a</sup> Porcentaje de octoato de cromo trivalente basado en el peso de ácido.

<sup>b</sup> Conversión de ácido tereftálico en otros productos.

<sup>c</sup> El índice de saponificación teórico es de 440,5

15 JUN 1952

A VI

Producto

$\frac{1}{\text{cm}^2}$   
métricos

%  
Rendimiento

Indice de saponifica-  
ción<sup>c</sup>.

35-2, 10	98,0	423
05-4, 34	96,0	423
30-4, 06	97,5	423
10-4, 62	98,0	424

en el

os.



### EJEMPLO VIII

#### Selección de catalizador.

Se condujeron una serie de experimentos utilizando una variedad de catalizadores de cromo en la concentración de 1% en peso, en un autoclave de acero inoxidable accionado magnéticamente. Todas las reacciones se condujeron a 105-110°C en 800 g. de metilisobutilcetona; el procedimiento de reacción y el aislamiento del producto fueron similares a los empleados en el ejemplo VII A.- Los resultados de este ejemplo VIII están tabulados en la tabla VII.



TABLA VII

Catalizador	Cantidad de catalizador, % en peso		Condiciones de reacción		
	Metal sal <sup>b</sup>	Metal/ácido <sup>c</sup>	Kg/cm <sup>2</sup> mano- métricos <sup>d</sup>	Tiempo, Horas	Porcentaje de conversión
Ninguno	-	-	4,90-2,24	4,00	1,5
Octato de cromo trivalente	10,5	0,105	2,10-0,91	2,25	100,0
Acetilacetato de cromo triva- lente	15,0	0,150	6,09-1,68	2,75	99,7
Acetato de cromo trivalente	23,0	0,230	5,74-1,96	3,75	90,2
Naftenato de cromo trivalente	5,8	0,058	5,18-1,05	4,01	100,0
Olanto de cromo trivalente	5,0	0,050	5,95-14,7	3,50	100,0
Oxido de cromo trivalente	63,4	0,634	7,98-3,66	4,00	93,0
Cromito de cobre	33,4	0,334	7,56-3,43	4,00	85,5
Dicromato de potasio	35,4	0,354	6,44-0,84	4,23	81,6
Octato de cromo trivalente/ N, N-dimetilbenclamina <sup>a</sup>	6,6	0,066	4,90-2,03	2,36	100,0

<sup>a</sup> Proporción en peso de 2 a 1

<sup>b</sup> Porcentaje de cromo en el catalizador

<sup>c</sup> Porcentaje de cromo basado en el peso de ácido

<sup>d</sup> Kg/cm<sup>2</sup> manométricos designa el perfil de la presión duran-  
te la reacción.

TABLA VII

Catalizador	Cantidad de catalizador, % en peso		Condic Kg/cm <sup>2</sup> metrico
	Metal en la sal <sup>b</sup>	Metal/ácido <sup>c</sup>	
Ninguno		-	4,90-2,
Octoato de cromo trivalente	10,5	0,105	2,10-0,
Acetilacetato de cromo triva- lente	15,0	0,150	6,09-1,
Acetato de cromo trivalente	23,0	0,230	5,74-1,
Naftenato de cromo trivalente	5,3	0,058	5,18-1,
Oleato de cromo trivalente	5,0	0,050	5,95-14,
Oxido de cromo trivalente	68,4	0,684	7,98-3,
Cromito de cobre	33,4	0,334	7,56-3,
Dicromato de potasio	35,4	0,354	6,44-0,
Octoato de cromo trivalente/ N, N-dimetilbencilamina <sup>a</sup>	6,6	0,066	4,90-2,

<sup>a</sup>Proporción en peso de 2 a 1

<sup>b</sup>Porcentaje de cromo en el catalizador

<sup>c</sup>Porcentaje de cromo basado en el peso de ácido

<sup>d</sup>Kg/cm<sup>2</sup> manométricos designa el perfil de la presión duran-  
te la reacción.



izador,

Condiciones de reacción

<u>l/ácido<sup>c</sup></u>	<u>Kg/cm<sup>2</sup> mano métricos<sup>d</sup></u>	<u>Tiempo, Horas</u>	<u>Porcentaje de conversión</u>
-	4,90-2,24	4,00	1,5
105	2,10-0,91	2,25	100,0
150	6,09-1,68	2,75	99,7
230	5,74-1,96	3,75	90,2
058	5,18-1,05	4,01	100,0
050	5,95-14,7	3,50	100,0
684	7,98-3,64	4,00	93,0
334	7,56-3,43	4,00	85,5
354	6,44-0,84	4,23	81,6
066	4,90-2,03	2,36	100,0

ión duran-

15 JUL



### EJEMPLO IX

#### Estudios de solubilidad.-

Se determino la solubilidad de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) a diversas temperaturas, para utilizar se en estudios de purificación de producto. Se emplearon diversos disolventes, y una tabulación de la temperatura en función de la solubilidad está mostrada en la tabla VIII.

TABLA VIII

Temperatura °C	Solubilidad <sup>x</sup> de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) en diversos disolventes.				
	MIBC <sup>a</sup>	Agua	Tolueno	MEC <sup>b</sup>	Acetona
0	1,15	0,26	-	5,5	,69
25	2,01	0,92	0,11	6,6	12,0
60	8,83	60,5	-	33,0	62,0
70	-	-	0,89	55,5	-
80	34,3	79,4	-	-	-
100	97,0	-	4,98	-	-

<sup>x</sup> Porcentaje en peso

<sup>a</sup> Metilisobutilcetona

<sup>b</sup> Metiletilcetona.

10

### EJEMPLO X

#### Aislamiento y purificación del producto.

Se inició un estudio para explorar métodos de aislamiento y purificación de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (THE) en cuanto a procedimientos de trabajo rentables. Para

12.7.68



la polimerización a poli(tereftalato de etileno), el monó-  
mero, tereftalato de bis(2-hidroxiétilo), debe tener es-  
pecificaciones que incluyen un bajo punto de fusión, buen  
color (blanco), bajo contenido de metales pesados (concen-  
5 tración tolerable  $< 3$  ppm), y debe ser puro tal como se  
determina por el índice de saponificación (valor teórico  
440,5). En esta serie, se hicieron reaccionar 1,0 moles  
de ácido tereftálico con 2,2 moles de óxido de etileno en  
la presencia de 1% de octoato de cromo (basado en el peso  
10 de ácido) a 160-165°C en un autoclave a presión de 1 litro  
utilizando 800 g de una variedad de disolventes. Se inves-  
tigaron varios métodos de aislamiento y purificación de  
producto (secciones A, B, C, y D de este ejemplo X, siguien-  
tes), y los productos fueron analizados en cuanto al con-  
15 tenido de metales por espectroscopía de emisión y en cuan-  
to al contenido de THE por índice de saponificación (teóri-  
co 440,5). Los resultados están indicados seguidamente pa-  
ra mostrar la diferencia de métodos y de calidad de produc-  
to. Para la facilidad de discusión, se examinarán métodos  
20 similares de aislamiento y purificación con respecto a los  
diferentes disolventes, y se compararán los productos.

A.- Purificación de THE crudo utilizando agua.

En la primera serie de experimentos, la reacción  
se llevó a cabo tal como se describe anteriormente en uno  
25 de los tres disolventes, MIBC, tolueno o xileno; después  
que fué eliminado completamente en vacío el disolvente  
de reacción, el producto crudo fué disuelto en agua utili-  
zando calor (50 a 60°C), fué decolorado con carbono orgáni-  
co en algunos casos, fué filtrado, el filtrado fué enfria-  
do hasta la temperatura ambiente para realizar la precipi-  
30



tación y el sólido resultante fué aislado por filtración. El producto fué secado y analizado en cuanto a pureza y contenido de metales. Los resultados están tabulados seguidamente en la Tabla IX.

TABLA IX

Purificación de THE crudo utilizando agua

Disolvente	Rendimiento %	P. de f. °C	Producto		
			Color	Indice de saponificación <sup>b</sup>	Metales pesados ppm
MIBC	84	108-109	Blanco	443,0	No hay Cr; otros <1
MIBC <sup>a</sup>	86	108,5-109	Blanco	440,5	No hay Cr; otros <1
Xileno	89	108,5-109	Blanco	440,0	No hay Cr; otros <1
Tolueno <sup>a</sup>	92	109-109,5	Blanco	440,2	Cr-3, otros <1
Tolueno	92	108,5-109,5	Blanco	439,0	Cr-3, otros <1

<sup>a</sup>Se utilizó 5% de carbón activado basado en el peso de sólido crudo.

<sup>b</sup>El índice teórico es de 440,5.

5 B.- Purificación de THE crudo por filtración de solución en metil isobutil cetona en n-hexano.

Los productos fueron comparados en una serie, en que una solución en MIBC del producto crudo fué tratada con carbón activado, y fué filtrada (para liberar solución de ácido tereftálico que no había reaccionado y material de

10

15 JUL



cromo insoluble) en n-hexano, para efectuar una precipitación del producto. El producto fué filtrado, secado y analizado. La tabulación de los resultados está en la Tabla X.

TABLA X

Purificación de THE crudo por filtración de solución en MIBC, en n-hexano.

Disolvente de la reacción	Producto				
	Rendimiento %	P. de f. °C	Color	Indice de saponificación <sup>b</sup>	Metales pesados ppm.
MIBC	98,0	103-109	Blancuzco	425,0	Cr-2, otros <1
Tolueno	96,0	108,5-109	Blanco	433,0	No hay cr, otros <1
Xileno	92,0	108-109	Blanco	440,2	Cr-3, otros <1

5 C.- Aislamiento y purificación de THE por extracción con agua.

Se intentaron a diversas temperaturas, múltiples extracciones con agua de la mezcla de producto de la reacción (utilizando MIBC o tolueno en calidad de disolvente) por filtración y posterior enfriamiento para precipitar el producto. El producto fué filtrado, secado y analizado. Véanse los resultados en la Tabla XI.



15 JU

TABLA XI

Aislamiento y purificación de THE por extracción con agua.

Disolvente de la reacción	Temperatura de extracción, °C	Producto				
		Rendimiento %	P. de f. °C	Color	Indice de sa- ponifi- cación	Metales pesados ppm.
MIEC	40-50	18,0	104-106	Blanco	432,0	Cr-5 otros <1
Tolueno	40-50	56,0	108-110	Blanco	438,0	Cr-20 otros <1
Tolueno	40-50	56,5	109-110	Blanco	440,8	Cr-30 otros <1
Tolueno	70-80	79,0	108,5-109,5	Blanco	439,0	No hay Cr otros <1

No se efectuaron intentos de hacer óptimo este procedimiento, es decir, en cuanto a las temperaturas y números de extracciones, más eficaces. El tratamiento con adsorbente, igual que en los otros ejemplos, reduce el contenido de metales pesados.

D.- Aislamiento y purificación de THE (a partir de solución en tolueno y cetona por filtración y destilación)

En esta serie de experimentos citados en la Tabla XII, la reacción de ácido tereftálico y óxido de etileno se condujo en tolueno entre 160 y 165°C utilizando 1% de TCO (basado en el peso de ácido). Como el THE tiene una solubilidad muy limitada en tolueno, se adaptó un método conveniente de aislamiento del THE añadiendo una cetona para disolver el THE no disuelto por el tolueno a cualquier temperatura dada. La solución fué filtrada<sup>x</sup>, fué evaporada por destilación hasta quedar libre de la cetona, fué enfriada y fué filtrada. El producto resultan-

12.7.68



te fué secado y analizado. Seguidamente, están tabulados los resultados de varias variaciones de la técnica. Las cetonas empleadas fueron escogidas en cuanto a su aptitud de disolver grandes cantidades de THE a temperaturas razonables (50 a 70°C), y a su característica de no formar mezcla azeotrópica con el tolueno.

TABLA XII

Aislamiento y purificación de THE (a partir de soluciones de tolueno y cetona por filtración y destilación)

Disolvente de la reacción	Cetona eliminada <sup>b</sup>	Rendimiento, %	P. de f. °C	Color	Indice de saponificación	Metales pesados ppm
Tolueno	Acetona	94,2	108,5 - 109,5	Blanco	439,2	No hay Cr otros <1
Tolueno	2-butona	95,5	108,5 - 109	Blanco	439,7	No hay Cr otros <1
Tolueno y Acetona	Acetona	93,0	109,5 - 110	Blanco	438,3	No hay Cr otros <1
MIBC <sup>a</sup>	Acetona	96,0	108,5 - 109	Blanco	438,0	No hay Cr otros <1

<sup>a</sup> El MIBC fué evaporado completamente desde el producto crudo seguido por disolución en tolueno y acetona.

<sup>b</sup> Las respectivas cetonas fueron eliminadas por destilación bajo vacío.

<sup>x</sup> La filtración separó cualquier cantidad de ácido tereftálico que no había reaccionado y de material de cromo insoluble.



### EJEMPLO XI

Un autoclave de 1 litro fué cargado con 83 g (0,05 moles) de ácido tereftálico de calidad técnica y con 500 ml de tolueno en el que se habían dispersado 0,83 g (1% del peso del ácido) de octoato de cromo. Se aplicaron calor y agitación y después que se alcanzó una temperatura de 130°C la presión interna registró un valor de 0,7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. En este momento, se inyectaron 53 g (1,2 moles) de óxido de etileno, por medio de nitrógeno comprimido. La temperatura se elevó rápidamente hasta 139°C y la presión hasta 5,25 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Después de un período de 90 minutos, la temperatura se quedó en el punto de control de 130°C y la presión disminuyó hasta un valor constante de 2,52 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos. El autoclave y su contenido fueron enfriados hasta 105°C y la mezcla de reacción fué retirada. El tolueno fué eliminado destilando azeotrópicamente con 500 ml de agua y la dispersión acuosa y de éster cruda residual fué tratada con 12,7 g de carbón orgánico (10% del peso teórico del producto) y fué filtrada mientras estaba caliente. Se separaron cristales blancos después de enfriar. Los sólidos filtrados fueron lavados acto seguido dos veces con agua fría y fueron secados para producir 115 g (90,5% de rendimiento) de éster puro, p. de f. 108,5 a 109°C, índice de saponificación 440,2 (teórico 440,5). El análisis indicó nada de cromo y solamente 1 ppm de hierro.

### EJEMPLO XII

Se repitió el procedimiento del ejemplo XI, ex-



cepto que, después de retirar la mezcla de reacción desde el autoclave, ésta fué enfriada hasta por debajo de  $56^{\circ}\text{C}$ , y se añadieron 250 ml de acetona. Acto seguido, la solución resultante fué tratada con carbón orgánico y fué filtrada. Después de eliminar la acetona desde la solución clarificada por evaporación, el producto cristalizó desde el disolvente de tolueno residual. La mezcla resultante fué enfriada y filtrada. Los cristales recogidos fueron lavados dos veces con tolueno de nueva aportación y fueron secados para producir 119,5 g (94,2% de rendimiento) de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) puro de p. de f.  $108,5$  a  $109^{\circ}\text{C}$ . El producto tenía un índice de saponificación de 439,2 (teórico 440,5) y no contenía metales pesados.

15

#### EJEMPLO XIII

Se repitió el procedimiento del ejemplo XII, excepto que se utilizaron 250 ml de metil etil cetona, en lugar de la acetona. En este caso, se aislaron 121 g (95,5% de rendimiento) de producto puro que fundía a  $108,5$ - $109,0^{\circ}\text{C}$ . El índice de saponificación experimental fué de 439,2 (teórico 440,5) y el producto no contenía hierro, cromo ni otros metales pesados.

20

#### EJEMPLO XIV

Se repitió en procedimiento el del Ejemplo XI, excepto en que se emplearon 500 ml de 4-metil-2-pentanona en lugar de tolueno en calidad de disolvente en la reacción.

25



Después de retirar la mezcla de reacción desde el autoclave, el disolvente fué eliminado de nuevo por destilación azeotrópica con 500 ml de agua. Acto seguido, el producto de solución acuosa cruda fué tratado con 12,7 g de carbón orgánico, fué filtrado y fué enfriado hasta la temperatura ambiente. Los cristales blancos resultantes fueron separados por filtración y fueron secados para producir 114 gramos (90,5%) de material que fundía a 109-109,5°C, que tenía un índice de saponificación de 440,8 (teórico 440,5). El análisis indicó nada de cromo y sólo 1 ppm de hierro.

Los siguientes ejemplos muestran la práctica del invento utilizando el producto de éste en calidad de medio de reacción.

#### EJEMPLO XV

Un autoclave de 1 litro fué cargado con 83,0 g (0,5 mols) de ácido tereftálico de calidad técnica y 200 g de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) purificado, en que se dispersaron 0,83 g (1% del peso del ácido) de octoato de cromo. Se aplicaron calor y agitación y, después que se alcanzó una temperatura de 130°C, la presión interna registró un valor menor de 0,35 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos. En este momento, se inyectaron 52 g (1,18 moles) de óxido de etileno, por medio de un cilindro comprimido con hidrógeno. La temperatura se elevó rápidamente hasta 138°C y la presión hasta 7,70 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Después de un período de 90 minutos, la temperatura disminuyó aproximadamente hasta la temperatura de partida de 130°C y la presión hasta 0 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. El autoclave y su contenido

12.7.68

05 JUN



fueron enfriados hasta  $120^{\circ}\text{C}$  y la mezcla de reacción fundida fué retirada y fué disuelta en 1000 ml de agua moderadamente caliente. La solución cruda residual acuosa y de éster se alimentó a través de una columna de carbón orgánico mientras estaba caliente, y fué enfriada para separar el producto. Los cristales blancos de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) fueron filtrados, fueron lavados dos veces con agua fría y fueron secados para producir 315 g (90,5% de rendimiento) de éster puro, p. de f.  $108,5$   $-109^{\circ}\text{C}$ . Índice de saponificación 441,0 (teórico 440,5). El análisis indicó menos de 1 ppm de cromo.

#### EJEMPLO XVI

Se repitió el procedimiento del ejemplo XV, excepto que la reacción se condujo a  $110^{\circ}\text{C}$ - $120^{\circ}\text{C}$  y requirió 135 minutos para la conversión completa del ácido.

#### EJEMPLO XVII

Se condujeron una serie de reacciones de ácido tereftálico con óxido de etileno a la presión atmosférica en equipos de vidrio normales. El disolvente utilizado fué tereftalato de bis(2-hidroxietilo) fundido (bis-THE). En esta serie, el ácido tereftálico, el catalizador (inicialmente octoato de cromo seguido por utilización subsiguiente de óxido crómico) y el tereftalato de hidroxietilo, fueron calentados hasta aproximadamente  $130$ - $140^{\circ}\text{C}$ . A la suspensión agitada se suministró óxido de etileno por debajo de la superficie a una velocidad tal que se mantenía un



suave reflujo. Después que se hubo hecho reaccionar toda la cantidad equivalente de óxido de etileno y cedió el reflujo, se introdujo y se hizo reaccionar una nueva carga de ácido tereftálico, catalizador y óxido de etileno. Este mismo procedimiento se repitió 6 veces. Después de completarse los ciclos 5 y 6, se retiraron partes alicuotas de 50 g de la masa de reacción y fueron dispersadas en agua moderadamente caliente. Las soluciones calientes fueron filtradas y acto seguido fueron enfriadas hasta 5-10°C para recuperar bis-THE. La subsiguiente recristalización a partir de agua de nueva aportación dió bis-THE de buena calidad, indicando de esta manera la utilidad del producto acabado en calidad del medio de reacción disolvente.

#### EJEMPLO XVIII

Se condujeron una serie de reacciones utilizando tereftalato de hidroxietilo en calidad de medio disolvente, bajo presión, en un autoclave de 1 litro. Se preparó una carga patrón de tereftalato de hidroxietilo (bis-THE) llevando a cabo la reacción a 110-120°C utilizando 83 g (0,5 moles) de ácido tereftálico, 52 g (1,18 moles) de óxido de etileno, en la presencia de 0,83 g de octoato de cromo y 249 g de bis-THE en calidad de medio disolvente. Después que se completó la reacción, tal como se indica por una disminución de presión hasta un valor constante, se añadieron cargas de nueva aportación, de 33,2 g (0,2 moles) de ácido tereftálico, 20 g (0,454 moles) de óxido de etileno y 0,05 g de óxido crómico en calidad de catalizador. La reacción se repitió 5 veces para alcanzar un estado estable. Después



de la sexta adición se retiraron 50 g de la mezcla de reacción fundida desde el autoclave. La adición de reaccionantes y de catalizador de nueva aportación y la sucesión de la reacción se repitió acto seguido 4 veces más, con retirada de una parte alícuota de 50 g entre cada sucesión de reacción. Después que estuvo completa la reacción de la décima adición, se habían recogido una totalidad de 5 partes alícuotas.

Las partes alícuotas individuales fueron tratadas sucesivamente. La primera parte alícuota fué disuelta en 156 g de agua caliente y fué filtrada a través de un embudo Buchner calentado para separar cualquier cantidad de ácido que no había reaccionado y de catalizador. El filtrado fué enfriado hasta 5°C y el producto precipitado fué recogido sobre un embudo Buchner empleado. El primer filtrado fué utilizado para disolver la segunda parte alícuota de mezcla de reacción (siendo repuesta cualquier pérdida de agua debida a evaporación, por adiciones de agua de nueva aportación). Este procedimiento fué repetido con todas las cinco partes alícuotas. El filtrado de la primera recristalización de la primera parte alícuota fué utilizado para disolver la segunda parte alícuota, y así sucesivamente. La primera tanda de bis-THE, obtenida en la primera parte alícuota, fué disuelta de nuevo en agua de nueva aportación (que correspondía a 32 g de bis-THE por 100 ml de agua), fué enfriada hasta 5°C, y después se recogió bis-THE recristalizado en calidad de producto purificado. El filtrado de la tanda purificada fué repuesto con agua de nueva aportación, y fué utilizado para la segunda recristalización en las partes alícuotas



segunda a quinta, etc. El rendimiento medio de producto purificado de las 5 partes alícuotas fué de 98%.

#### EJEMPLO XIX

El autoclave a presión fué cargado con 83,0 g  
5 (0,5 moles) de ácido isoftálico y 500 cc de 1,2-dicloro-  
etano en el que se habían disuelto 0,33 g de octoato de  
cromo trivalente. Se aplicó calor con agitación y, después  
que la temperatura se elevó hasta 140°C, la presión inter-  
na registró un valor de 3,50 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Subs-  
10 guientemente, se añadieron 52 g (1,19 moles) de óxido de  
etileno por medio de un cilindro puesto a presión con ni-  
trógeno. La temperatura se elevó hasta 145°C y la presión  
hasta 8,75 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Después de un período de  
30 minutos, la temperatura permaneció en 135°C y la pre-  
15 sión disminuyó hasta 3,15 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. El autocla-  
ve y su contenido fueron enfriados hasta 80°C y la mezcla  
de reacción de color verde fué retirada, fué tratada con  
carbón orgánico, fué filtrada y fué enfriada. Se separaron  
cristales blancos de isoftalato de bis(2-hidroxietilo) al  
20 enfriar hasta 5 a 10°C. El sólido fué filtrado y secado  
para producir 92 g (72,4% de rendimiento) de éster de isof-  
talato puro, p. de f. 73-79°C, índice de saponificación  
440,5 (teórico 440,5).

#### EJEMPLO XX

25 Se condujo una reacción de ácido isoftálico con  
óxido de etileno a la presión atmosférica en un equipo de



vidrio normal, utilizando isoftalato de bis(2-hidroxietilo) fundido en calidad de disolvente. En este caso, se añadieron 32,2 g (0,2 moles) de ácido isoftálico y 0,33 g de octoato de cromo a 76,7 g de isoftalato de bis(2-hidroxietilo). La mezcla fué calentada hasta 100°C y después se hicieron borbotear lentamente 20 g (0,45 moles) de óxido de etileno dentro de la mezcla de reacción agitada durante un período de 2 horas. Después de este período, la valoración de una porción alícuota de la mezcla de reacción indicó una conversión de 90%. La mezcla de reacción fué tratada por enfriamiento y disolución en 1,2-dicloroetano. La solución en dicloroetano fué clarificada por tratamiento por carbón orgánico y se inició la cristalización por enfriamiento, para dar un producto puro que fundía a 77-77,5°C.

Habiendo descrito completamente el presente invento, se pretende que éste esté limitado solamente por el alcance legal de las siguientes reivindicaciones.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 15 de Mayo de 1967, bajo el número 638.653, y 29 de Abril de 1968, bajo el número 725.210, 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:

5 1.- Un procedimiento para la preparación de un éster de 2-hidroxiálcoholo de un ácido policarboxílico aromático que comprende hacer reaccionar un ácido policarboxílico aromático dispersado en un medio de reacción  
10 que es un disolvente inerte normalmente líquido o un producto de éster recirculado, con un óxido de alcohileno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, a una temperatura desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 250°C, en la presencia de una cantidad eficaz de un catalizador  
15 de cromo trivalente, estando presente dicho catalizador de cromo en una cantidad hasta de aproximadamente 5% en peso de dicho ácido, y recuperar al menos algo del éster de 2-hidroxiálcoholo del ácido policarboxílico aromático formado durante la reacción.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que dicho ácido comprende ácido ftálico.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en que el disolvente es sustancialmente inmiscible con el ácido ftálico y la reacción se lleva a cabo principalmente en una suspensión.  
25

4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en que el disolvente es sustancialmente miscible con el

15 JUL.



ácido ftálico y con el producto a la temperatura de la reacción.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el disolvente es seleccionado del grupo que consiste en metil-isobutil-cetona, 5 tolueno, xileno, clorobenceno y dicloruro de etileno.

6.- Un procedimiento para la preparación de un ftalato de bis(2-hidroxi-etilo) que comprende hacer reaccionar óxido de etileno con ácido ftálico disuelto en ftalato de bis(2-hidroxi-etilo) recirculado a una temperatura 10 desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 250°C en la presencia de una cantidad eficaz de un catalizador de cromo trivalente, estando presente dicho catalizador de cromo en una cantidad hasta de aproximadamente 5% en peso 15 de dicho ácido, y recuperar al menos algo del ftalato de bis(2-hidroxi-etilo) formado durante la reacción.

7.- Un procedimiento para la preparación de tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo) que comprende hacer reaccionar ácido tereftálico dispersado en un disolvente inerte normalmente líquido, con óxido de etileno a una temperatura 20 desde aproximadamente 100 hasta 250°C en una proporción molar desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 3,0 moles de óxido de etileno por mol del ácido ftálico, en la presencia de una cantidad eficaz de un 25 catalizador de cromo trivalente, estando presente dicho catalizador de cromo en una cantidad hasta de aproximadamente 5% en peso del ácido ftálico, y recuperar el producto de tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo) formado durante la reacción.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7,



en que la proporción molar de óxido de etileno a tereftalato es desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 2,2 moles de óxido de etileno por mol del ácido ftálico.

5 9.- Un procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, en que el disolvente es sustancialmente inmisible con el reaccionante de ácido ftálico, y con el producto de tereftalato, y en que el producto de ftalato es separado desde el disolvente reaccionante por disolución en un disolvente que tiene una solubilidad importante para dicho producto de ftalato.

10 10.- Un procedimiento según las reivindicaciones 7, 8 ó 9, en que el disolvente de la reacción es sustancialmente miscible con el reaccionante de ácido tereftálico y con el producto de tereftalato, y la reacción se  
15 lleva a cabo a una temperatura dentro del margen desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 200°C durante desde aproximadamente 3 minutos hasta aproximadamente 2 horas, hasta que la reacción está sustancialmente completa.

20 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en que la mezcla de reacción, después de completarse la reacción, es enfriada hasta menos de aproximadamente 100°C y después de esto, el disolvente de la reacción es separado del producto de tereftalato por destilación.

25 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en que el producto de tereftalato es purificado a través de una fase acuosa.

30 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en que el producto de tereftalato es cristalizado desde la fase acuosa.



14.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en que el disolvente de la reacción es metil isobutil cetona, y dicho disolvente es separado por destilación con vapor de agua.

5 15.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la reacción se lleva a cabo a una temperatura dentro del margen desde 120 hasta 185°C.

10 16.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 7, en que el disolvente tiene un punto de ebullición de menos de aproximadamente 200°C.

15 17.- Un procedimiento según la reivindicación 16, en que el disolvente tiene un punto de ebullición dentro del margen de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 150°C.

18.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la reacción se inicia bajo una presión superior a la atmosférica de menos de aproximadamente 35 Kg/cm<sup>2</sup> absolutos.

20 19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, en que la reacción se inicia a una presión dentro del margen de aproximadamente 7 a aproximadamente 14 kg/cm<sup>2</sup> absolutos.

25 20.- Un procedimiento para la preparación de éster de 2-hidroxialcoholo de un ácido policarboxílico aromático.

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

15 JUL



Está Memoria consta de cincuenta y dos hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUL. 1968

P.A.

Alberto A. Elzoreo  
Por Poder  
*Alberto A. Elzoreo*