

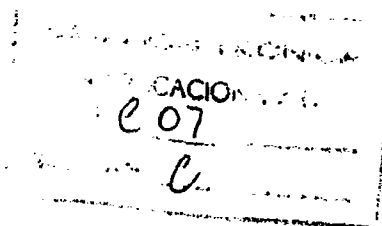
P.- 44.383

Pat. Abt. M6

380112

380112

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad /denacionalidad: alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez. Köln, República Federal  
Alemana

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTER METILI  
CO DE ACIDO BENZOICO" (Clase Internacional 007c)

2.4.70

- 1 -

BAD ORIGINAL

27



Objeto del presente invento es un procedimiento mediante el cual se puede obtener éster metílico de ácido benzoico con un grado de pureza de al menos 99% a partir de los subproductos de la producción de éster dimetílico de ácido tereftálico por oxidación con aire a partir de -  
5 para-xileno.

En la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico, realizada a gran escala técnica, por oxidación con aire de para-xileno, por ejemplo de acuerdo con el pro  
10 cedimiento descrito en la memoria de patente alemana fede  
ral 1.041.945, los ácidos resultantes en la oxidación son esterificados en primer lugar con metanol. La mezcla de -  
ésteres metílicos allí resultante - principalmente de és-  
ter metílico de ácido para-toluílico, de éster dimetílico  
15 de ácido tereftálico así como de ésteres metílicos de áci  
dos monofuncionales y polifuncionales - es separada en el  
transcurso del proceso, bien sea por destilación, bien sea  
por recristalización, bien sea también por una combinación  
de ambas etapas de procedimiento, en éster dimetílico de  
20 ácido tereftálico, en productos intermedios de oxidación  
y en subproductos. Los subproductos de puntos de ebulli-  
ción más bajos que el del tereftalato de dimetilo contie-  
nen éster metílico de ácido benzoico. Este se enriquece -  
sobre todo en el producto de colas de la rectificación -  
25 con metanol. Estos subproductos eran quemados hasta ahora  
como productos residuales sin valor.

Una obtención rentable de éster metílico de áci  
do benzoico puro a partir de las fracciones previas de -  
preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico no -  
30 era posible hasta ahora, dado que una pluralidad de produc

**380112**

27M



tos acompañantes con puntos de ebullición próximos al del éster metílico del ácido benzoico causaban grandísimas dificultades técnicas en la separación por destilación: Si, para la destilación fraccionada del producto bruto, se emplea una columna de platos de borbotecó con 20 platos prácticos, se puede lograr un enriquecimiento hasta de aproximadamente 90%. Un fraccionamiento adicional del destilado enriquecido de este modo con ácido benzoico a través de una columna con 40 platos prácticos con una relación de reflujo de 40:1, proporciona en efecto, fracciones en las que el éster metílico de ácido benzoico está presente con una pureza de al menos 99%. Sin embargo, estas fracciones constituyen sólo 71% en peso del producto empleado. Al reducir la relación de reflujo a 20:1, disminuye el rendimiento de éster metílico de ácido benzoico puro (grado de pureza al menos 99%) hasta 61% en peso, y con  $R = 10:1$  hasta 23% en peso del material empleado. A pesar del gran gasto de aparatos y de la larga duración de los fraccionamientos, que se deben a las elevadas relaciones de reflujo, un éster metílico de ácido benzoico puro con un contenido de al menos 99% sólo se puede obtener, según esto, con rendimientos desde medios hasta malos.

Se ha encontrado ahora que se puede obtener éster metílico de ácido benzoico con un grado de pureza de al menos 99% a partir de los subproductos de la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico por oxidación con aire de para-xileno pasando por el éster metílico de ácido para-tolúico en fase líquida - por ejemplo de acuerdo con la memoria de patente alemana federal 1.041.945 - de modo realizable muy rentablemente, cometiendo a estos sub

27



productos a un tratamiento oxidativo antes de la destilación fraccionada.

5 La oxidación puede llevarse a cabo según procedimientos generalmente conocidos, por ejemplo mediante permanganato de potasio. El tratamiento de acuerdo con el presente invento tiene lugar de modo especialmente ventajoso por oxidación con aire del producto bruto en presencia de sales de cobalto o de cerio en calidad de catalizadores de oxidación y de agentes formadores de peróxidos. La sal de cobalto o de cerio se utiliza en una cantidad de 0,05-10 0,5% en peso, referido al producto empleado. En calidad de agentes formadores de peróxidos son especialmente apropiados aldehídos o alfa-metiléctonas tales como por ejemplo metil-etil-cetona. Las últimas se añaden también en 15 cantidades de 0,05 - 0,5% en peso.

Con el proceder de acuerdo con el presente invento se disminuye el número de los compuestos con márgenes de ebullición próximos al del éster metílico de ácido benzoico a algunas pocas sustancias fácilmente separables por 20 destilación, de modo que ahora una destilación fraccionada bajo condiciones muy simplificadas proporciona el éster metílico de ácido benzoico con el elevado grado de pureza deseado. Esto es muy sorprendente, dado que los subproductos ya habían sido sometidos en el transcurso del proceso para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico varias veces a una oxidación igual en cuanto al principio. 25

El tratamiento oxidativo del producto bruto a destilar puede realizarse de diferentes modos: En el modo de trabajo discontinuo, se puede calentar en el alambique 30

del aparato de destilación en corriente de aire y en presencia de catalizadores de oxidación, o en el modo de trabajo continuo se puede producir la oxidación en un recipiente de reposo apropiado conectado delante de la columna.

5

El tratamiento oxidativo del éster bruto conduce usualmente a un moderado aumento del índice de acidez. Con el fin de obtener un éster totalmente neutro en el fraccionamiento, se aconseja neutralizar la carga antes de la destilación mediante una cantidad equivalente de un compuesto de acción alcalina. Preferiblemente, se ha de utilizar para este fin hidróxido de potasio, dado que éste se disuelve totalmente en el material que ha de ser destilado.

10

15

El éster metílico de ácido benzoico, que resulta según el precedente procedimiento con pureza muy elevada, es un producto intermedio valioso para síntesis orgánicas. Es especialmente apropiado para la preparación de sales alcalinas de ácido benzoico puras, por ejemplo para agentes de conservación.

20

Ejemplo. El éster metílico de ácido benzoico - técnico procedente del producto de colas de la rectificación con metanol del producto del procedimiento de preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico tenía la siguiente composición (todos los datos numéricos en % en peso). 0,02 de metanol; 0,06 de tolueno, 1,38 de para-xileno, - 1,23 de componentes con márgenes de ebullición de 140-198°C; 92,9 de éster metílico de ácido benzoico; 0,33 de éster metílico de ácido orto-tolúilico; 4,8 de éster metílico de ácido para-tolúilico. La composición fue determinada por

25

30

**380112**

27 M

cromatografía gaseosa.

5 700 partes en peso de este producto bruto fueron calentadas a ebullición con retorno total, bajo reflujo, durante 3 horas después de añadir 1,4 partes en peso de sal de cobalto de ácidos grasos y 4 partes en peso de metil-etil-cetona en una columna de platos de desviación que tiene 20 platos, mientras que se conducía una corriente de aire de 1 parte en volumen/minuto a través del producto hirviente. A continuación, la carga fue destilada -  
10 por fraccionamiento. En este caso la relación de reflujo fue de 5:1. El resultado está indicado en la línea 1 de la tabla.

15 Como comparación, en las líneas 2 a 4 de la tabla están contenidos los resultados de destilaciones fraccionadas, que se llevaron a cabo de manera análoga con el mismo material de partida, el cual no obstante no había sido tratado por oxidación. Se empleó una columna que tenía 40 platos prácticos. En estos ensayos comparativos se hizo variar la relación de reflujo desde 10:1 hasta 40:1. -  
20 La cantidad de residuo fue en todos los ensayos de aproximadamente 10% en peso del material empleado.

Ensayo número	Número de platos de la columna	Relación de reflujo	Ester metílico de ácido benzoico con un contenido de al menos 99% en peso del destilado total.
25 1	20	5 : 1	84
2	40	10 : 1	25
3	40	20 : 1	67
30 4	40	40 : 1	78

380112

27



5 En el ensayo comparativo 4, a pesar de la columna mucho más eficaz y de la relación de reflujo muy elevada, se logró un resultado peor que en el ensayo 1 de acuerdo con el presente invento, con una columna menos costosa y con una menor relación de reflujo.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 30 de Mayo de 1969, bajo el Nº P 19 27 554.8, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

15

20 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:

25 1.- Un procedimiento para la obtención de éster metílico de ácido benzoico con un grado de pureza de al menos 99% a partir de los subproductos de la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico, por oxidación -  
30 concaine de para-xileno pasando por el éster metílico de ácido para-toluílico en fase líquida - tal como resultan por ejemplo en la preparación de tereftalato de dimetilo de acuerdo con el procedimiento de la patente alemana federal 1.041.945 - caracterizado porque se somete a estos

2.4.70

*hij*

- 7 -

**380112**

27 

subproductos a un tratamiento oxidativo, antes de la destilación fraccionada.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento oxidativo tiene lugar - por oxidación con aire del producto bruto en presencia de sales de cobalto o de cerio en una cantidad de 0,05-0,5% en peso, referido al producto empleado, y de agentes formadores de peróxido en cantidades de 0,05 - 0,5% en peso.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan sales de cobalto o de cerio de ácidos grasos en calidad de catalizadores de oxidación, y aldehídos o alfa-metiléctonas en calidad de agentes formadores de peróxidos.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el material tratado por oxidación es neutralizado antes de la destilación fraccionada.

5.- Un procedimiento para la obtención de éster metílico de ácido benzoico.

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

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

Madrid,

27 MAY 1970

P.A.

Alfredo Cepeda  
Por Poder.

25

2.4.70  
HCL

- 8 -

380112

*Arzi*