

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

51692

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.VIII.1964 (P 105 423)

Pierwszeństwo: 10.VIII.1963 Niemiecka
Republika Federalna

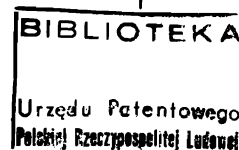
Opublikowano: 30.VII.1966

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c

69/76

UKD



Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H. Witten/Ruhr
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania czystych estrów arylowych kwasów dwu- i polikarboksylowych

1

Proponowano już, aby otrzymywać estry aryłowe karbocyklicznych, aromatycznych lub alicyklicznych albo alifatycznych kwasów mono- albo polikarboksylowych przez ogrzewanie estrów metylo- tych kwasów do temperatur powyżej 160°C z jednowartościowymi fenolami w obecności katalizatorów reakcji przeestryfikowania. W procesie tym wydzielony alkohol metyloowy usuwa się w sposób ciągły z mieszaniny reagującej.

Jednakże całkowite przeestryfikowanie do estrów arylowych wszystkich grup estrowych w kwasach dwu- lub polikarboksylowych jest procesem bardzo długotrwałym, a mieszaniny preakcyjne zawierają obok pożądaných estrów poliarylowych zawsze pewne ilości mieszanych estrów metyloarylowych, tak że do uzyskania czystych (niemieszanych) estrów dwu- lub poliarylowych potrzebna jest jeszcze frakcjonowana destylacja lub krystalizacja produktów reakcji.

Stwierdzono, że można łatwo otrzymywać czyste (niemieszane) estry aryłowe kwasów dwu- lub polikarboksylowych, jeżeli estry alkilowe sporządzane z alkoholi alifatycznych o 1—6 atomach węgla i z alifatycznych, alicyklicznych lub aromatycznych kwasów dwu- lub polikarboksylowych, zwłaszcza z kwasów izo- i teraftalowego — za wyjątkiem kwasów aromatycznych o grupach karboksylowych w położeniu orto — ogrzewa się do temperatur powyżej 160°C z co najmniej stechiometrycznymi ilościami jednowartościowych fenoli i/lub naftoli

2

i/albo podstawionych grupami alkilowymi i/lub grupami aryloalkilowymi fenoli albo naftoli w obecności katalizatorów reakcji przeestryfikowania, przy czym uwolnione alkohole alifatyczne należy możliwie szybko usuwać z mieszaniny reagującej, a po wydzieleniu około 50—75% obliczonej ilości alkoholi alifatycznych dodaje się bezwodnika niższego kwasu tłuszczowego w ilości co najmniej równoważnikowej do znajdujących się jeszcze w mieszaninie reagującej grup alkiloestrowych i prowadzi reakcję przeestryfikowania do końca, usuwając możliwie szybko utworzony ester alkilowy niższych kwasów tłuszczowych.

Jako katalizatory reakcji przeestryfikowania stosuje się znane stosowane do tego celu substancje kwaśne lub alkaliczne, na przykład kwasy polifosforowe, kwaśne fosforany metali alkalicznych, kwasy toluenosulfonowe, wodorotlenki metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, trzeciorzędowe aminy itd. Szczególnie korzystnie zachowują się związki antymonowe, metaliczny magnez albo glin, związki cyny, na przykład stearynian cyny i estry kwasu tytanowego, na przykład ester butylowy kwasu tytanowego, albo kombinacje tych substancji.

Ilości, które należy dodać leżą w granicach od 0,1 do 5,0% w odniesieniu do użytego estru alkilowego. Przy sporządzaniu estrów dwuarylowych kwasów tere- i izoftalowego szczególnie korzystnym katalizatorem okazała się mieszanina magne-

zu, stearynianu cyny i estru butylowego kwasu tytanowego.

Jako produkty wyjściowe w sposobie według wynalazku stosuje się niższe estry alkilowe o 1—6 atomach węgla, dwu- i polikarboksylowych kwasów alifatycznych, alicyklicznych lub aromatycznych — z wyjątkiem kwasów aromatycznych o grupach karboksylowych w położeniu orto- na przykład estry metylowe, etylowe, propylowe, butylowe, amylowe lub heksylowe kwasu szczawiowego, bursztynowego, sebacynowego, sześciowodorotereftalowego, izoftalowego, tereftalowego, chlorotereftalowego, dwuchlorotereftalowego, kwasów dwufenyldwukarboksylowych, dwufenylometanodwukarboksylowych, benzofenonodwukarboksylowych, kwasu trójmetynowego (benzenotrójkarboksylowego), kwasów naftalenodwukarboksylowych itd.

Ze składników o charakterze fenolowym, używanych w sposobie według wynalazku należy wymienić: jednowartościowe fenole lub naftole, na przykład fenol, izomeryczne krezole lub ksilenole, butylofenole, oksylofenole, benzylofenole, betanaftol itd. W miejsce czystych fenoli można stosować także techniczną mieszaninę izomerów. Otrzymuje się wtedy mieszane estry aryłowe, które dla niektórych celów zasługują na uwagę ze względu na ich niższą temperaturę topnienia.

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny dla sporządzania estrów aryłowych kwasów izo- i tereftalowego.

W zasadzie na każdą grupę alkiloestrową, mającą ulec zmianie stosuje się jeden mol fenolu, przy czym często opłaca się, celem uzyskania szybszej i doprowadzonej do końca reakcji, użycie niewielkiego nadmiaru fenolu — do 25% ilości obliczonej.

Reakcję prowadzi się najkorzystniej w temperaturze 180—250°C, przy czym wydzielony alkohol alifatyczny należy możliwie szybko usuwać z mieszaniny reagującej. Jeżeli trwałość termiczna składników, biorących udział w reakcji na to pozwala, temperatura reakcji może być wyższa. Poniżej 160°C reakcja wymiany przebiega bardzo wolno. Reakcję prowadzi się zwykle przy ciśnieniu atmosferycznym. Jeżeli stosuje się jako produkty wyjściowe niskowrzące estry kwasów karboksylowych, wtedy trzeba ewentualnie pracować pod zwiększonym ciśnieniem, aby uzyskać temperaturę reakcji w podanym zakresie.

Odwrotnie, przy użyciu bardzo wysokowrzących składników reakcji zastosowanie próżni może okazać się korzystne w celu łatwiejszego usuwania wydzielonych alkoholi alifatycznych. Skoro szybkość reakcji obniży się, co następuje po wydzieleniu około 50—75% obliczonej ilości alkoholu alifatycznego, wtedy dodaje się obliczoną ilość bezwodnika niższego kwasu tłuszczowego, któraby wystarczyła na to, aby przy użyciu co najmniej stechiometrycznej ilości fenolu, potrzebnej do ilościowej przemiany obecnych jeszcze w mieszaninie reagującej grup alkiloestrowych w estry aryłowe.

Jako bezwodniki niższych kwasów tłuszczowych wchodzi w rachubę na przykład bezwodnik kwasu octowego, bezwodnik kwasu propionowego lub

bezwodnik kwasu masłowego. Najkorzystniej jest stosować bezwodnik kwasu octowego.

Przed wprowadzeniem bezwodnika kwasu tłuszczowego schładza się mieszaninę reagującą tak dalece, aby bezwodnik mógł wejść w reakcję z obecnym w mieszaninie fenolem, tworząc ester aryłowy kwasu tłuszczowego i aby wyłącznie tylko ten niższy kwas tłuszczowy został oddestylowany z mieszaniny reagującej. Następnie podwyższa się temperaturę reakcji o tyle, aby destylował z mieszaniny reagującej wyłącznie niższy kwas tłuszczowy i jego ester alkilowy, natomiast ester aryłowy kwasu tłuszczowego winien się kondensować i spływać z powrotem do mieszaniny reagującej.

Skoro zakończy się proces odszczepiania się niższego kwasu karboksylowego i jego estru alkilowego, wtedy oddestylowuje się nadmiar estru aryłowego niższego kwasu tłuszczowego. Jako pozostałość w mieszaninie reagującej otrzymuje się jednolity ester kwasu dwu- lub polikarboksylowego, który można doprowadzić dożądanego stopnia czystości drogą destylacji lub krystalizacji.

Estry aryłowe kwasu dwu- lub polikarboksylowych posiadają znaczenie techniczne jako zmiekczacze i półprodukty do syntez organicznych. Są one szczególnie cennymi substancjami pośrednimi do otrzymywania produktów polikondensacji.

Przykład I. 388 części wagowe (2 mole) tereftalanu dwumetylu, 94 części wagowe (1 mol) fenolu oraz mieszaninę magnezu, stearynianu cyny i tytanianu butylu w ilości po 2 części wagowe każdego składnika, jako katalizatora, ogrzewa się, stale mieszając, w kolbie wyposażonej w kolumnę frakcjonującą, przepuszczając przez urządzenie powolny strumień azotu. Skoro mieszanina reagująca osiągnie temperaturę 232°C i nastąpi energiczne wydzielanie się alkoholu metylowego, dodaje się porcjami za pomocą ogrzanego wkraplacza dalsze 282 części wagowe fenolu, przy czym temperatura w kolbie wynosi od 230—250°C.

Po sześciu godzinach ulega wydzieleniu 114 części objętościowych alkoholu metylowego, co odpowiada 71% ilości obliczonej. Po schłodzeniu zawartości kolby do temperatury 180°C wkrapla się dalsze 47 części wagowe fenolu (0,5 mola) i 153 części wagowe (1,5 mola) bezwodnika kwasu octowego w ciągu 1/2 godziny. Przy stałym podnoszeniu temperatury w kolbie do 275°C oddestylowują w ciągu 1,5 godziny 199,5 części wagowe mieszaniny kwasu octowego i octanu metylu.

Nieprzereagowany fenol i octan fenylu oddziela się na drodze destylacji. Związki te można ponownie użyć do nowego wsadu reakcyjnego. Pozostały w kolbie surowy ester dwufenylowy kwasu tereftalowego oczyszcza się przez przekrystalizowanie z ksylenem z dodatkiem węgla aktywnego i ziemi bielącej. Otrzymuje się 598 części wagowe czystego estru dwufenylowego kwasu tereftalowego w postaci błyszczących, bezbarwnych blaszek o temperaturze topnienia 198,5°C. Liczba zmydlenia = 353 (obliczona: 353). Wydajność odpowiada 94% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 388 części wagowe (2 mole) izoftalanu dwumetylu i 94 części wagowe (1 mol) fenolu z dodatkiem mieszaniny, złożonej z 4 części wagowych tytanianu butylu, 2 części wagowych magnezu i 1 części wagowej stearynianu cyny jako katalizatora — poddaje się reakcji, podobnie jak w przykładzie I. Podczas gdy ze szczytu kolumny frakcjonującej oddestylowuje alkohol metylowy wkrapla się do kolby, w której temperatura wynosi 220—236°C, dalszych 329 części wagowych (3,5 mola) fenolu.

Po sześciu godzinach ulega wydzieleniu 108 części objętościowych alkoholu metylowego, co odpowiada 67% ilości obliczonej. Po schłodzeniu zawartości kolby do 180°C dodaje się w ciągu 20 min. 184 części wagowe (1,8 mola) bezwodnika kwasu octowego. Podczas gdy temperatura reakcji stale wzrasta do 264°C oddestylowują w ciągu 80 minut 233 części wagowe destylatu, składającego się głównie z kwasu octowego i octanu metylu. Następnie poddaje się zawarte w kolbie produkty reakcji destylacji w próżni.

Najpierw przedestylowuje w temperaturze 96—122°C i przy ciśnieniu 21 tor 62 części wagowe octanu fenylu. Następnie w temperaturze 228°C i przy ciśnieniu 0,6 tor destyluje 586 części wagowych estru dwufenylowego kwasu izoftalowego, co odpowiada 92% ilości teoretycznej. Temperatura topnienia produktu wnosi po przekrystalizowaniu z ksyleny 137°C. Liczba zmydlenia = 353 (obliczona 353).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czystych estrów arylowych kwasów dwu- lub polikarboksylowych, **znamienny tym**, że estry alkilowe, sporządzone z alkoholi alifatycznych o 1—6 atomach węgla i z alifatycznych, alicyklicznych lub aromatycznych kwasów dwu- lub polikarboksylowych, zwłaszcza z kwasów izo- i tereftalowego — za wyjątkiem kwasów aromatycznych o grupach karboksylowych w położeniu orto — ogrzewa się do temperatur wyższych niż 160°C z co najmniej stechiometrycznymi ilościami jednowartościowych fenoli i/lub naftoli i/albo podstawionych grupami alkilowymi i/lub grupami aryloalkilo-

wymi fenoli albo naftoli w obecności katalizatorów reakcji przeestryfikowania, przy czym uwolnione alkohole alifatyczne możliwie szybko usuwa się z mieszaniny reagującej, a po wydzieleniu około 50—75% obliczonej ilości alkoholi alifatycznych dodaje się bezwodnika niższego kwasu tłuszczowego w ilości co najmniej stechiometrycznej do znajdujących się jeszcze w mieszaninie reagującej grup alkiloestrowych i prowadzi reakcję przeestryfikowania do końca, usuwając możliwie szybko utworzony ester alkilowy niższego kwasu tłuszczowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory reakcji przeestryfikowania stosuje się związki antymonu i/lub metaliczny magnez lub glin i/lub związki cyny, i/lub estry kwasu tytanowego, w ilości najkorzystniej 0,1—5,0% w odniesieniu do estru kwasu karboksylowego, poddawanego reakcji.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako wyjściowe estry alkilowe kwasów dwu- lub polikarboksylowych stosuje się estry metylowe.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako bezwodnik kwasu tłuszczowego stosuje się bezwodnik kwasu octowego.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że estry metylowe kwasów izo- i tereftalowego poddaje się reakcji przeestryfikowania w temperaturze 190—250°C z co najmniej równoważnikowymi ilościami jednowartościowych fenoli i/lub naftoli i/lub podstawionych grupami alkilowymi i/lub grupami aryloalkilowymi fenoli albo naftoli, w obecności mieszaniny magnezu, stearynianu cyny i tytanianu butylu jako katalizatora, aż do wydzielenia się mniej więcej 50—75% obliczonej ilości alkoholu metylowego, przy czym metanol usuwa się możliwie szybko z mieszaniny reagującej, a następnie prowadzi się reakcję do końca, dodając bezwodnik kwasu octowego w ilości co najmniej stechiometrycznej do ilości grup metylestrowych, znajdujących się jeszcze w mieszaninie reagującej.