



0070 69/82

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38228

Kl. 12 o, 14

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób wytwarzania estrów glikolowych kwasu tereftalowego

Patent dodatkowy do patentu nr 34453

Patent trwa od dnia 31 sierpnia 1954 r.

Pierwszeństwo: 31 sierpnia 1953 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania estrów glikolowych kwasu tereftalowego.

W patencie nr 34453 podano sposób wytwarzania tereftalanu bis-(β -oksyetylowego) z kwasu tereftalowego i tlenku etylenu przez poddawanie ich reakcji w środowisku wodnym w obecności małej ilości tereftalanu. Tereftalan można wytworzyć przez dodanie do mieszaniny małej ilości sody kaustycznej. W reakcji tej otrzymuje się glikol⁸ etylenowy jako produkt uboczny z niedużą wydajnością.

W sposobie według patentu nr 34453 stosuje się do reakcji znaczne ilości wody. Obecnie stwierdzono, że wydajność reakcji można znacznie zwiększyć, jeżeli ograniczyć ilość wody w reakcji.

Sposób według wynalazku wytwarzania tereftalanu bis-(β -oksyetylowego) przez poddawanie reakcji kwasu tereftalowego z tlenkiem etylenu w

wodnym środowisku w obecności tereftalanu, polega na tym, że stosunek cząsteczkowy wody i kwasu tereftalowego na początku reakcji nie przekracza 10:1 a najkorzystniej wynosi 8:1.

Poniżej przytoczony przykład, w którym części oznaczają części wagowe, wyjaśnia wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład. 498 części kwasu tereftalowego, 20 części wodorotlenku sodowego i 450 części wody, miesza się razem w autoklawie doprowadzając temperaturę do 92,5°C. Temperaturę utrzymuje się następnie w granicach 92 — 95°C podczas doprowadzania tlenku etylenu w ilości około 6 części na minutę. Ciśnienie w autoklawie podnosi się po około 16 minutach do maksimum 5,8 kg/cm². Doprowadzanie tlenku etylenu kontynuuje się aż do wprowadzenia całej ilości 332 części, przy czym ciśnienie spada do 3,5 kg/cm². Reakcję prowadzi

się w ciągu dalszych 14 minut, kiedy to ciśnienie spada do około $1,8 \text{ kg/cm}^2$, po czym otwiera się spust i wypuszcza mieszaninę reakcyjną na filtr. 54 części nieprzereagowanego oddzielonego kwasu tereftalowego, przemywa się małą ilością wody i roztwór odsączony, razem z przesączem po przemyciu, oziębia. Wykryształizowany surowy produkt oddziela się, przemywa małą ilością wody i suszy. Produktu otrzymuje się 475 części. Surowy produkt oczyszcza się przez rozpuszczenie w wodzie do 30% stężenia i ogrzanie do około 90°C , po czym miesza się go z węglanem wapniowym stosując nadmiar w stosunku do ilości potrzebnej do zobojętnienia obecnych kwaśnych substancji, po czym odsącza się nieprzereagowany węglan wapniowy razem z nierozpuszczalnymi solami wapniowymi. Po oziębieniu czystego przesączu krystalizuje tereftalan bis-(β -oksyetylowy) o temperaturze topnienia 109°C , który oddziela się przez odsączenie i przemywa wodą. Wydajność dochodzi do 430 części.

W tych samych warunkach poddano reakcji 332 części kwasu tereftalowego i 245 części tlenu etylenu w 800 częściach wody w obecności 20 części wodorotlenku sodowego to jest stosując proporcje składników podane w patencie nr 34453. Otrzymano wydajność 317 części surowego produktu, a 38 części kwasu tereftalowego nieprzereagowało. Po oczyszczeniu otrzymano 227 części tereftalanu bis-(β -oksyetylowego) o temperaturze topnienia 109°C .

Wyniki otrzymane przy stosowaniu powyżej opisanych dwóch sposobów zestawiono w poniżej podanej tabeli.

	Kwas tereftalowy	Tlenek etylenu	Woda	NaOH	Czysty produkt
1-szy sposób	100	66	90	4	86
2-gi „	100	74	240	6	68

W obydwu przypadkach w celu uproszczenia porównania, części poszczególnych składników mieszaniny wyjściowej podano w stosunku do 100 części kwasu tereftalowego.

Korzyści wynikające ze sposobu według wynalazku widać jasno. W przypadku stosowania małej ilości wody ze 100 części kwasu tereftalowego otrzymano 86 części tereftalanu bis-(β -oksyetylowego), podczas gdy przy dużym nadmiarze wody otrzymano 68 części jego. Nadto tą zwiększoną wydajność uzyskano stosując mniejszą ilość tlen-

ku etylenu oraz mniejszą ilość tereftalanu niż to było potrzebne uprzednio. Przy mniejszej ilości tlenu etylenu zmniejsza się jego ubytek w postaci glikolu etylenowego. Straty tlenu etylenu pod postacią glikolu etylenowego, wyrażone jako części tlenu etylenu na 100 części kwasu tereftalowego, w obydwóch sposobach wynoszą odpowiednio 14 i 19 części.

Stosunek cząsteczkowy wody i kwasu tereftalowego nie powinien przekraczać 10:1. Może on być naturalnie niższy, a stosunek 8:1 jest najkorzystniejszy. Przy niższym stosunku napotykałoby się na trudności w rozpraszaniu kwasu tereftalowego w środowisku wodnym.

Środowiskiem wodnym jest najkorzystniej woda, lecz może ono zawierać pewną ilość jednego lub kilku innych materiałów na przykład środka zwilżającego, np. otrzymanego przez kondensację oktylokrezolu z tlenkiem etylenu. Najlepiej jest stosować środowisko wodne w ilości wystarczającej do utworzenia z kwasem tereftalowym mieszaniny dającej się mieszać za pomocą zwykłego urządzenia do mieszania. Również ilość środowiska wodnego zazwyczaj wystarcza do utrzymania w stanie roztworu przy podwyższonej temperaturze reakcji, głównego produktu otrzymanego tym sposobem.

Do środowiska wodnego można dodać tereftalanu jako takiego i (lub) tereftalanu wytworzonego przez reakcję kwasu tereftalowego z substancją tworzącą z nim rozpuszczalny w wodzie tereftalan. Można stosować tereftalany metali alkalicznych, na przykład sodowy i potasowy, tereftalany amonowe i aminowe, na przykład tereftalany powstałe z pirydyny lub N,N — dwumetyloaniliny. Substancjami, jakie można użyć do wytwarzania tereftalanów w środowisku reakcyjnym są zasady lub zasadowo reagujące sole metali alkalicznych, na przykład wodorotlenek sodowy, potasowy i boran sodowy, amoniak lub sole amonowe i aminy. Jeżeli to jest pożądane można stosować tereftalany mieszane, albo też można stosować pojedyncze tereftalany lub też ich mieszaninę.

Według korzystnego sposobu wykonywania sposobu według wynalazku do kwasu tereftalowego dodaje się dostatecznej ilości wody, do uzyskania konsystencji dającej się mieszać, następnie dodaje się tereftalanu rozpuszczalnego w wodzie albo też wytwarza się go przez dodanie do mieszaniny substancji tworzącej tereftalan, na przykład zasady organicznej lub nieorganicznej. Mieszaninę ogrzewa się do odpowiednio podwyższonej temperatury i utrzymuje w tej temperaturze wprowadzając do mieszaniny strumień tlenu ety-

lenowego. Korzystniej jest przerwać przepływ tlenu etylenu, gdy jeszcze trochę pierwotnie obecnego kwasu tereftalowego pozostanie w środowisku reakcyjnym w stanie stałym. Zmniejsza się w ten sposób niebezpieczeństwo tworzenia się niepożądanych produktów ubocznych, które tworzą się o wiele łatwiej przy wyższym pH. Wtedy przerywa się przepływ gazu i mieszanie i w razie potrzeby, po odsączeniu od ewentualnego osadu, gorąca ciecz oziębia się albo też pozwala się jej ostygnąć. Podczas ostygnięcia wydziela się z cieczy bezbarwna substancja krystaliczna, która jest albo składa się głównie z tereftalanu bis-(β -oksyetylowego). Związek ten można zebrać i oczyścić każdym dowolnym sposobem. Zazwyczaj oczyszcza się go przez krystalizację z gorącej wody, z którego to środowiska bardzo łatwo krystalizuje. Krystalizację można przeprowadzać w obecności roztworów alkaliów albo alkalicznie reagujących soli, np. węglanu sodowego, w celu usunięcia substancji, które nie zostały całkowicie zestryfikowane na przykład kwaśnego tereftalanu β -oksyetylowego i które mogą znajdować się jako zanieczyszczenia. Można też do przemysławania produktów stosować roztwór wodny alkaliów albo alkalicznie reagujących soli. Z roztworów wodnych, pozostałych po oddzieleniu produktu krystalicznego, można wyosobnić dalsze ilości produktu i (albo) roztwory te w razie potrzeby po zagęszczeniu można użyć jako środowisko wodne w następnych reakcjach.

Najlepsze wydajności estru otrzymuje się w temperaturze 60° — 120°C , najkorzystniej jednak stosować temperaturę 95° — 100°C .

Sposób według wynalazku można wykonywać pod ciśnieniem zwykłym albo zwiększonym. Korzystniej jest stosować zwiększone ciśnienie, przy czym używa się tlenu etylenu w postaci cieczy. Odpowiednie zwiększone ciśnienie wynosi $3,5$ — 7 kg/cm^2 przy czym ciśnienie to składa się z ciśnienia cząstkowego pary wodnej i ciśnienia par tlenu etylenu razem z ciśnieniem obojętnego gazu, np. azotu, użytego do usunięcia tlenu przed wprowadzeniem tlenu etylenu.

Przedmiotem wynalazku jest ulepszenie sposobu według patentu nr 34453, zwiększające znacznie wartość handlową sposobu. Uzyskany tereftalan bis-(β -oksyetylowy) można stosować do wytwarzania tereftalanu polietylenowego syntetycznego poliestru o łańcuchu prostym, posiadającego

duże znaczenie przy wyrobie syntetycznych włókien i błon.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów glikolowych kwasu tereftalowego według patentu nr 34453 przez reakcję kwasu tereftalowego z tlenkiem etylenu w środowisku wodnym, w obecności małej ilości tereftalanu, znamienny tym, że stosunek cząsteczkowy wody do kwasu tereftalowego przy rozpoczęciu reakcji nie przekracza $10:1$ i wynosi najkorzystniej $8:1$.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że środowisko wodne zawiera środek zwilżający, np. otrzymany przez kondensację oktylokrezolu z tlenkiem etylenu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako tereftalan stosuje się tereftalan metalu alkalicznego wytworzony przez dodanie wodorotlenku sodowego albo potasowego do mieszaniny reakcyjnej.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że do kwasu tereftalowego w środowisku wodnym w obecności tereftalanu wprowadza się tlenek etylenu, przy czym przerywa się przepływ tlenu etylenu gdy jeszcze trochę kwasu tereftalowego znajduje się w mieszaninie reakcyjnej w postaci stałej.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturze 60° — 120°C , najkorzystniej 95° — 100°C .
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się zwiększone ciśnienie, najkorzystniej w granicach $3,5$ — 7 kg/cm^2 .
7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że stosuje się ilość wody wystarczającą do utworzenia z kwasem tereftalowym mieszaniny o konsystencji dającej się mieszać w zwykłym urządzeniu do mieszania.
8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że stosuje się ilość ośrodka wodnego wystarczającą do utrzymania w stanie roztworu, w temperaturze reakcji, wytworzony tereftalan bis-(β -oksyetylowy).

Imperial Chemical
Industries Limited

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych