



Patent dodatkowy _____
do patentu

Zgłoszono: 27.VI.1963 (P 102 004)

Pierwszeństwo: 6.VII.1962 dla zastrz. 2 i 3
1.XII.1962
dla zastrz. 1, 4 i 5

Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 28. IV. 1966

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c 69/76

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

**Sposób wytwarzania estrów arylowych karbocyklicznych,
aromatycznych kwasów jedno- i wielo karboksylowych**

1

Estry fenyłowe aromatycznych kwasów karboksylowych wytwarza się dotychczas najczęściej drogą reakcji odpowiednich chlorków kwasów karboksylowych z fenolem w obecności wodorotlenków alkalicznych lub amin trzeciorzędowych. Wadą tego sposobu jest to, że chlorki kwasowe z powodu swej reaktywności i silnego działania korodującego następczą znaczne trudności technologiczne, a ich otrzymywanie i oczyszczanie wymaga odpornej na korozję, kosztownej aparatury.

Odnosi się to również do pewnej odmiany tego sposobu, która polega na tym, że aromatyczne kwasy karboksylowe ogrzewa się z fenolem w obecności substancji, tworzących chlorki kwasowe jak pięciotlenek fosforu, tlenochlorek fosforu lub chlorek tionylu, przy czym powstaje ester fenyłowy i odszczepia się chlorowodor.

Proponowano już również bezpośrednią estryfikację kwasów karboksylowych fenolem w obecności dużej ilości środka wiążącego wodę, takiego jak pięciotlenek fosforu lub kwasy polifosforowe, przebiega ona jednak najczęściej ze złymi wydajnościami i prowadzi do zanieczyszczonych produktów, które wymagają kłopotliwego oczyszczania.

Znany jest (DAS nr 1 115 252) sposób otrzymywania arylowych estrów kwasów karboksylowych drogą reakcji kwasów karboksylowych z estrami dwuarylowymi kwasów karboksylowych w obecności katalizatorów, jednakże również ten sposób jest kłopotliwy, przede wszystkim dlatego, że estry

2

dwuaryłowe kwasów karboksylowych muszą być otrzymywane za pomocą fosgenu.

Stwierdzono, że estry aryłowe karbocyklicznych, aromatycznych kwasów jedno-i-wielokarboksylowych można otrzymywać w szczególnie prosty i korzystny sposób, jeżeli estry metylowe tych kwasów karboksylowych w obecności katalizatorów estryfikacji ogrzewa się do temperatury wyższej niż 160° z fenolem i (lub) podstawionymi jedną lub więcej grupami alkilowymi i (lub) aralkilowymi fenolami i (lub) naftolami, a odszczepiający się alkohol metylowy usuwa się w sposób ciągły z mieszaniny reakcyjnej.

Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze, 180—250°C. Temperatura reakcji może być również wyższa, o ile na to pozwala odporność składników reakcji na podwyższone temperatury. W temperaturze poniżej 160°C reakcja przebiega bardzo wolno. Reakcję prowadzi się na ogół przy ciśnieniu atmosferycznym. O ile jako produkt wyjściowy wprowadza się niżej wrzące estry kwasów karboksylowych, pożądane jest ewentualnie prowadzenie procesu pod zmniejszonym ciśnieniem, aby osiągnąć żądany zakres temperatury reakcyjnej. Z drugiej strony przy stosowaniu bardzo wysoko wrzących składników reakcji korzystne jest zastosowanie próżni w celu ułatwienia odszczepiania metanolu.

Fenol i (lub) podstawione jedną lub więcej grupami alkilowymi, lub aralkilowymi fenole i (lub) naftole wprowadza się do reakcji w ilościach co najmniej

równoważnikowych w przeliczeniu na wprowadzony do reakcji ester metylowy kwasów karboksylowych. Dla przyspieszania reakcji celowe jest zastosowanie nadmiaru 2—6 moli składnika fenolowego na równoważnik estru metylowego. Wprowadzony w nadmiarze składnik fenylowy może być łatwo po zakończeniu reakcji usunięty przez destylację.

Jako katalizatory estryfikacji mogą być stosowane znane kwaśne lub zasadowe substancje, takie jak na przykład kwasy polifosforowe, kwaśne fosforany metali alkalicznych, tlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, trzeciorzędowe aminy itd. Szczególnie korzystnie zachowują się tytanian butylu i sole kwasów tłuszczowych drugiej grupy układu okresowego, na przykład stearynian wapnia lub sól cynkowa kwasów otrzymanych z przedgonu tłuszczu kokosowego. Bardzo aktywne są również związki cyny, w szczególności sole kwasów tłuszczowych, na przykład stearynian cyny.

Jako substancje wyjściowe w sposobie według wynalazku stosuje się estry metylowe karbocyklicznych, aromatycznych jedno- i wielokwasów karboksylowych i produktów ich podstawienia w pierścieniu, na przykład ester metylowy kwasu benzoowego, ester metylowy izomerycznych kwasów toluilowych, całkowicie lub częściowo zestryfikowane metanolem aromatyczne kwasy dwu- i polikarboksylowe, dwufenylometanodwukarboksylowe, benzofenodwukarboksylowe i tym podobne.

Stosując estry metylowe dwu- i polikwasów karboksylowych można również tak kierować reakcją, że otrzymuje się jako główny produkt mieszaninę estrów metyloarylowych. Estry te można bez trudności oddzielić przez destylację lub krystalizację od powstałych estrów dwuarylowych i ewentualnie nieprzereagowanego materiału wyjściowego, ponieważ najczęściej temperatury wrzenia i rozpuszczalności tych związków znacznie się różnią. Szczególnie korzystnie otrzymuje się estry metyloarylowe kwasów izo- i tereftalowego, jeżeli reakcję prowadzi się w ten sposób, że składniki fenolowe wprowadza się w równoważnych ilościach lub tylko w małym nadmiarze i mieszaninę reakcyjną ogrzewa się tak długo, aż odszczepi się 1 mol metanolu na mol wprowadzonego do reakcji estru dwumetylowego.

Przez predestylowanie mieszaniny reakcyjnej można z niej otrzymać estry metyloarylowe w całkowicie czystej postaci.

Estry aryłowe kwasów karboksylowych mają duże znaczenie w technice jako zmiękczacze i jako produkty przejściowe do syntez organicznych. Zwłaszcza estry dwuaryłowe kwasów dwukarboksylowych są wartościowymi substancjami pośrednimi dla produktów polikondensacji.

Mieszane estry ze względu na zróżnicowaną reaktywność grup estrowych metylowej i aryłowej w stosunku do amin, są szczególnie cenne dla otrzymywania amidów estrów.

Przykład I. 372 części wagowych estru metylowego kwasu benzoowego (około 2,7 mola), 338 części wagowych fenolu (około 3,6 mola) i 14,2 części wagowych soli cynkowej kwasów tłuszczowych przedgonowej frakcji (około 2 % wagowych całości wsadu) jako katalizatora, ogrzewa się mieszając w kolbie zaopatrzonej w kolumnę frakcjonu-

jącą, z równoczesnym przepuszczaniem przez urządzenie strumienia azotu z szybkością 1300 części objętościowych na minutę. Odprowadzany z aparatury strumień gazowy przeprowadza się przez chłodnicę destylacyjną i odbieralnik utrzymywany w temperaturze — 50°C. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta stale w czasie estryfikacji z 184 do 203°C.

Powstający w toku estryfikacji metanol oddestylowuje się z głowicy kolumny aż do osiągnięcia temperatury 70°C. Po 29 godzinach całość destyluje się w próżni. Po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i estru metylowego kwasu benzoowego przechodzi 364,1 części wagowych estru fenylowego kwasu benzoowego w temperaturze 178°C i przy ciśnieniu 18 torów. Temperatura topnienia estru fenylowego wynosi 70—70,5°C. Liczba kwasowa wynosi 0, liczba zmydlenia 284 (obliczona 283).

Przy uwzględnieniu odzyskiwanego w stanie niezmienionym estru metylowego kwasu benzoowego (120 części wagowych) wydajność wynosi 99,2% teoretycznej w przeliczeniu na ester metylowy kwasu benzoowego.

Przykład II. 750 części wagowych tereftalanu dwumetylu (około 3,9 mola), 730 części wagowych fenolu (około 7,8 mola) i 37,5 g soli cynkowej kwasów tłuszczowych z przedgonowej frakcji jako katalizatora ogrzewa się mieszając w kolbie zaopatrzonej w kolumnę frakcjonującą, przepuszczając przez urządzenie strumień azotu z szybkością 1300 części objętościowych na minutę. Odprowadzony z urządzenia strumień gazowy przeprowadza się przez chłodnicę destylacyjną i odbieralnik utrzymywany w temperaturze — 50°C. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta w sposób ciągły od 192°C do 220°C. Powstający w toku reakcji metanol oddestylowuje się ze szczytu kolumny do maksymalnej temperatury 64°C. Po 10 godzinach całość destyluje się w próżni. Po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i dwumetylotereftalanu przechodzi 466 części wagowych czystego metylofenylotereftalanu przy temperaturze 215—230°C i ciśnieniu 11 torów. Ester topnieje w temperaturze 109—110°C. Jego liczba kwasowa wynosi 0,9, liczba zamydlenia 439 (obliczono 437). Po oddestylowaniu tereftalanu metylofenylowego pozostaje 408 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, który używa się ponownie w dalszej niższej opisanej estryfikacji.

Przy uwzględnieniu odzyskiwanego w niezmienionym stanie tereftalanu dwumetylowego (133 części wagowych) wydajność tereftalanu metylofenylowego wynosi 57 % teoretycznej, dwutereftalanu dwufenylowego 40,5 teoretycznej, w stosunku do przestryfikowanego tereftalanu dwumetylu.

Pozostałość destylacyjną (445,5 części wagowych) która zawiera 408 części wagowych tereftalanu, dwumetylu ogrzewa się w taki sam sposób z 527 częściami wagowymi estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i 517 częściami wagowymi fenolu (stosunek molarowy 1:2) w ciągu 10 godzin, w temperaturze 198—215°C z równoczesnym oddestylowaniem uwolnionego metanolu. Otrzymuje się przy tym po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i tereftalanu dwumetylowego, który przechodzi w temperaturze 215—230°C i ciśnieniu 11 torów. Temperatura

topienia estru wynosi 109–110°C liczba kwasowa wynosi 1; liczba zmydlenia 436 (obliczona 437).

363 części wagowych tereftalanudwufenylu pozostaje po oddestylowaniu tereftalanumetylofenylowego.

Przy uwzględnieniu odzyskiwanego w stanie niezmienionym tereftalanudwumetylu (152 części wagowych) i tereftalanudwufenylu, wydajność tereftalanumetylofenylowego wynosi 98,5 % teoretycznej, w stosunku do przereagowanego tereftalanudwumetylowego i dwufenylowego.

Przykład III. 750 części wagowych izoftalanu dwumetylu (około 3,9 mola), 1,095 części wagowych fenolu (około 11,7 mola) i 46 części wagowych soli cynkowej przedgonowej frakcji kwasów tłuszczowych jako katalizatora (około 2,5 % wagowych ciężaru wsadu) ogrzewa się w warunkach podanych w przykładzie II w temperaturze 190–200°C z oddestylowaniem, uwalniającego się w toku reakcji metanolu, przy czym temperatura głowicy kolumny frakcjonującej nie przekracza 80°C. Po 33 godzinach całość destyluje się w próżni. Po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu izoftalanu dwumetylu, przechodzi 185 części wagowych izoftalanu metylofenylu w temperaturze 210–225°C i ciśnieniu 16 torów. Temperatura topnienia wynosi 81°C. Liczba zmydlenia wynosi 438 (obliczona 437). W temperaturze 260–272° i ciśnieniu 16 torów przeddestylowuje 647 części wagowych izoftalanu dwufenylu. Temperatura topnienia wynosi po przekrystalizowaniu z ksylenu 137°C. Liczba zmydlenia — 353 (obliczona 353).

Przy uwzględnieniu odzyskiwanego izoftalanu dwumetylu (195 części wagowych) wydajność izoftalanu metylofenylu wynosi 25,3%, a izoftalanu dwufenylu 71,2% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 624 części wagowych estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego (około 3 mole), 842 części wagowych fenolu (około 9 moli) z dodatkiem 7,2 części wagowych soli cynkowej kwasów z przedgonu oleju kokosowego jako katalizatora estryfikuje się jak w przykładzie II. Temperatura wewnątrz kolby wzrasta w ciągu reakcji od 182 do 195°C. Po 34 godzinach oddestylowuje się nieprzereagowany fenol. W toku dalszej destylacji próżniowej otrzymuje się następujące frakcje: 44 części wagowych estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego, którego temperatura wrzenia leży w zakresie 120 i 148°C przy ciśnieniu 0,6 tora; 242,5 części wagowych estru fenylowego kwasu metylotereftalowego o zakresie wrzenia 178–202° przy ciśnieniu 0,6 tora; liczba kwasowa 0,9; liczba zmydlenia — 414 (obliczona 417), temperatura topnienia 56 — 56,5°C, i 622,5 części wagowych estru dwufenylowego kwasu metylotereftalowego o zakresie wrzenia 205–225°C przy ciśnieniu 0,15–0,2 tora; liczba kwasowa = 0,9; liczba zmydlenia = 340 (obliczona 338); temperatura topnienia = 146°C. Przy uwzględnieniu odzyskiwanego estru dwumetylowego wydajność wynosi, w przeliczeniu na ester metylofenylowy kwasu metylotereftalowego 32,4% wydajności teoretycznej, w przeliczeniu na ester dwufenylowy 67,2 % wydajności teoretycznej.

Przykład V. 263 części wagowych estru dwumetylowego kwasu 2,5-dwuchlorotereftalowego (około 1 mola), 100 części wagowych fenolu z dodatkiem

2,6 części wagowych stearynianu cynowego (1 % w przeliczeniu na ester dwumetylowy kwasu 2,5-dwuchlorotereftalowego) estryfikuje się w sposób wyżej opisany. W toku estryfikacji dodaje się partiami 150 części wagowych fenolu w ten sposób, że temperatura reakcji nie opada poniżej 220°C. Po 31 godzinach odszczepia się obliczona ilość metanolu. Po oddestylowaniu nadmiaru fenolu, pozostaje 386,8 części wagowych estru dwufenylowego kwasu 2,5-dwuchlorotereftalowego, co odpowiada 99,9% ilości teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z ksylenu ester topnieje w temperaturze 175,5 — 176°C. Liczba zmydlenia wynosi 289 (obliczona 289); % Cl = 18,4 (obliczony 18,3).

Przykład VI. 215 części wagowych estru metylowego kwasu α -naftoesowego (1,15 mola) oraz 216 części wagowych fenolu (2,3 mola) z dodatkiem 2,15 części wagowych sterynianu cynku (1 % licząc na ester metylowy kwasu α -naftoesowego) estryfikuje się w temperaturze 180–205°, oddestylowując odszczepiony metanol. Po 42 godzinach oddestylowuje się nieprzereagowany fenol. Następnie destyluje w temperaturze 184–203°C przy ciśnieniu 14 torów, 41 części wagowych estru metylowego kwasu α -naftoesowego, a w temperaturze 233–239°C i ciśnieniu 14 torów 185 części wagowych estru fenylowego kwasu α -naftoesowego; liczba kwasowa = 0,7 liczba zmydlenia = 227 (obliczona 226). Po przekrystalizowaniu estru z metanolu temperatura topnienia wynosi 95,5 — 98,0°C. Wydajność estru fenylowego kwasu α -naftoesowego wynosi 80% teoretycznej, w przeliczeniu na przereagowany ester metylowy kwasu α -naftoesowego.

Przykład VII. 134 części wagowych estru dwumetylowego kwasu 4,4'-dwufenylodwukarboksylowego (0,495 mola) oraz 470 części wagowych fenolu (5 moli) z dodatkiem 6 części wagowych sterynianu cynku jako katalizatora ogrzewa się w temperaturze 185°C w ciągu 24 godzin, przy czym metanol oddestylowuje się z głowicy kolumny destylacyjnej. Frakcjonowana destylacja z benzenu pozostałego po oddestylowaniu fenolu produktu estryfikacji daje 71 części wagowych estru fenylowego kwasu 4,4'-dwufenylodwukarboksylowego, co odpowiada 36,3 % teoretycznej; liczba kwasowa 0; liczba zmydlenia = 283,5 (obliczona 284); temperatura topnienia 215°C; oraz 68,5 części wagowych estru metylofenylowego kwasu 4,4'-dwufenylodwukarboksylowego, co odpowiada 41,6 % wydajności teoretycznej, liczba kwasowa = 0,9; liczba zmydlenia = 324 (obliczona 337); temperatura topnienia 139 — 141°C.

Przykład VIII. 300 części wagowych estru metylowego kwasu p-toluilowego (2 mole) i 376 części wagowych fenolu (4 mole) z dodatkiem 1,5 części wagowych stearynianu cyny jako katalizatora estryfikuje się w ciągu 30 godzin. Temperatura w kolbie reakcyjnej wzrasta przy tym od 190 do około 220°C. Po oddestylowaniu nadmiaru fenolu i małej ilości (22 części wagowych) nieprzereagowanego estru metylowego kwasu p-toluilowego otrzymuje się 381 części wagowych estru fenylowego kwasu p-toluilowego o temperaturze topnienia 86–87°C; liczba zmydlenia 266 (obliczona 265). Odpowiada to wydajności w 90 % w przeliczeniu na wprowadzony do reakcji ester toluilowy, ewentualnie wydajności

97 %, w przeliczeniu na przereagowany ester kwasu toluilowego.

Przykład IX. 378 części wagowych estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego (około 1,5 mola) oraz 235 części wagowych fenolu (około 2,5 mola) z dodatkiem 3,78 części wagowych tytanianu butylu (1 % w przeliczeniu na ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego) poddaje się estryfikacji. Temperatura kolby wzrasta w ciągu 4 i 1/2 godziny do 250°C. W toku destylacji odzyskuje się 82,5 części wagowych fenola. Następnie destyluje w temperaturze 162 — 190°C i ciśnieniu 0,5 — 0,7 tora 131 części wagowych estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego, w temperaturze 200 — 240°C i ciśnieniu 0,6 — 0,7 tora 104,5 części wagowych estru dwumetylofenyloвого kwasu trójmelitowego. Pozostałość (230 części wagowych) można oczyścić przez przekrystalizowanie z ksylenem. Składa się ona z 31,5 % — wagowych estru metylodwufenylowego kwasu trójmelitowego i 68,5 % wagowych estru trójfenylowego kwasu trójmelitowego. Przy uwzględnieniu odzyskanego estru trójmetylowego wydajność estru fenylowego wynosi około 88 % wydajności teoretycznej.

Przykład X. 256 części wagowych tereftalanu dwumetylu (1,33 mola) oraz 358 części wagowych (3,3 mola) świeżo przedestylowanego p-krezolu z dodatkiem 1,28 części wagowych stearynianu cynku (0,5 % licząc na tereftalan dwumetylu) ogrzewa się mieszając w kolbie zaopatrzonej w kolumnę frakcjonującą tak, że metanol oddestylowuje się z głównej kolumny. Podczas estryfikacji przepuszcza się przez urządzenie powoli strumień azotu. Temperatura kolby wzrasta od początkowej około 200°C do około 235°C pod koniec estryfikacji. Po 26 godzinach oddestylowuje 80,5 części wagowych metanolu (95 % teoretycznej ilości). Podczas destylacji składników reakcji otrzymuje się najpierw 72 części wagowych p-krezolu. Następnie destyluje przy ciśnieniu 20 torów w temperaturze 120—160°C 3 części wagowe nieprzereagowanego tereftalanu dwumetylowego, a dalej w temperaturze 245 — 285°C 45,5 części wagowych tereftalanu metylo-p-krezyłu. W dalszym ciągu przedestylowuje tereftalan dwu-p-krezyłu przy ciśnieniu 1 tora w temperaturze 250°C. Otrzymuje się przy tym 337,5 części wagowych produktu, co odpowiada 76 % wydajności w przeliczeniu na wprowadzony tereftalan dwumetylu. Temperatura topnienia po przekrystalizowaniu z ksylenem wynosi 199 — 200°C; liczba zmydlenia 328; liczba kwasowa 1,3.

Przykład XI. 300 części wagowych (2 mole) estru metyloвого kwasu p-toluilowego i 432 części wagowych (4 mole) m-krezolu z dodatkiem 1,5 części wagowych stearynianu cyny (0,5 % w przeliczeniu na ester kwasu p-toluilowego) estryfikuje się jak w przykładzie X. Temperatura w kolbie reakcyjnej wzrasta przy tym stopniowo od początkowej 200°C do około 230°C. Po 25 godzinach odszczepianie metanolu ustaje i w odbieralniku kondensuje się 90 % obliczonej ilości metanolu. Po oddestylowaniu nadmiaru krezolu i nieprzereagowanej małej ilości estru kwasu p-toluilowego, który może być ponownie użyty, otrzymuje się 385 części wagowych czystego estru m-krezyloвого kwasu p-toluilowego, ewentualnie 97 % licząc na przereagowany ester.

Ester krezyłu topnieje w temperaturze 65 — 66°C; liczba zmydlenia 248,5 (obliczona 249).

Przykład XII. 300 części wagowych estru metyloвого kwasu p-toluilowego (2 mole) i 375 części wagowych czwartorzędowego butylofenolu (2,5 mola) z dodatkiem 3 części wagowych stearynianu cyny (1% licząc na ester) estryfikuje się w sposób opisany w przykładzie X. Temperatura wrzenia w kolbie reakcyjnej wzrasta od początkowej około 230°C do około 270°C po 20 godzinach. Po upływie tego czasu w odbieralniku kondensuje się około 90% obliczonej ilości metanolu. Po oddestylowaniu nadmiaru butylofenolu i małej ilości nieprzereagowanego estru metyloвого kwasu p-toluilowego destyluje w temperaturze 216 — 219°C i ciśnieniu 15 torów 476 części wagowych czwartorzędowego estru butylofenyloвого, co odpowiada wydajności 89 % w przeliczeniu na wprowadzony ester metyloвого kwasu p-toluilowego lub 98% w przeliczeniu na przereagowany ester. Ester butylofenyloвого kwasu toluilowego topnieje w temperaturze 75 — 76°C; liczba zmydlenia 210 (obliczona 210).

Przykład XIII. 63,3 części wagowych estru metyloвого kwasu dwubromobenzoowego (0,215 mola) i 35 części wagowych o-krezolu (0,325 mola) z dodatkiem 0,3 części wagowych stearynianu cyny estryfikuje się w temperaturze 200°C. Po 12 godzinach kondensuje się w odbieralniku 6 części wagowych metanolu, co odpowiada 87% obliczonej ilości. Po oddestylowaniu nadmiaru krezolu i małej ilości estru metyloвого kwasu dwubromobenzoowego, destyluje przeważająca ilość estru o-krezyloвого kwasu dwubromobenzoowego w temperaturze 180 — 190°C i ciśnieniu 0,6 tora. Otrzymuje się 65 części wagowych tego estru, co odpowiada 82% ilości teoretycznej; liczba zmydlenia 150 (obliczona 152).

Przykład XIV. 194 części wagowych tereftalanu dwumetylu (1 mol) i 515 części wagowych technicznego oktylofenolu (2,5 mola) z dodatkiem 0,48 części wagowych stearynianu cyny (0,25%, w przeliczeniu na tereftalan dwumetylu) estryfikuje się jak opisano wyżej. Temperaturę reakcji utrzymuje się w granicach 280 — 290°C. Po upływie 16 godzin kondensuje się w odbieralniku 57 części wagowych metanolu, co odpowiada 89% obliczonej ilości. Przez oddestylowanie nadmiaru oktylofenolu odzyskuje się 116 części wagowych tego związku, a do estryfikacji zużywa się 399 części wagowych, to jest 97 % ilości teoretycznej. Pozostaje 526 części wagowych surowego tereftalanu dwuoktylofenylny, co odpowiada 97% wydajności teoretycznej; liczba zmydlenia 210 (obliczona 208). Po przekrystalizowaniu z ksylenem produkt topnieje w temperaturze 180—183°C.

Przykład XV. 291 części wagowych tereftalanu dwumetylu (1,5 mola) oraz 456 części wagowych technicznej frakcji 2,4/2,5-dwumetylofenolu (3,75 mola) z dodatkiem 1,45 części wagowych stearynianu cyny (0,5% w przeliczeniu na tereftalan dwumetylu, estryfikuje się w ciągu 25 godzin jak opisano wyżej. W chłodnicy kondensuje się 86,5 części wagowych metanolu, co odpowiada 90% obliczonej ilości. Przez oddestylowanie w próżni odzyskuje się 95 części wagowych ksylenolu, natomiast do estryfikacji zostaje zużytych 361 części wagowych, to jest 99% obliczonej ilości ksylenolu. Pozostaje 555 części wagowych

surowego dwumetylofenyloвого kwasu tereftalowego o liczbie zmydlenia 305 (obliczona 301). Surowy ester zawiera jeszcze małą ilość estru metyloksylenowego. Surowy ester jako mieszanina izomerów wykazuje zakres temperatur topnienia 100—150°C. Po przekrystalizowaniu z ksylenu, jako składnik trudnorozpuszczalny otrzymuje się 282 części wagowych składnika o jednolitej temperaturze topnienia 160—162°C; liczba zmydlenia 300,5 (obliczona 301).

Przykład XVI. 267 części wagowych tereftalanu dwumetylu (1,38 mole) i 495 części wagowych β-naftolu (3,45 mole) z dodatkiem 2,6 części wagowych stearynianu cyny estryfikuje się w temperaturze 280—300°C. Po 14 godzinach reakcja jest ukończona. Po oddestylowaniu 114 części wagowych nadmiaru β-naftolu pozostaje 560 części wagowych surowego tereftalanu dwu-β-naftylu, co odpowiada 97% ilości teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z ksylenu ester topnieje w temperaturze 230—232°C; liczba zmydlenia 270 (obliczona 268,5).

Przykład XVII. 194 części wagowych tereftalanu dwumetylu (1 mol) i 460 części wagowych p-benzylfenolu z dodatkiem 0,95 części wagowych stearynianu cyny estryfikuje się w temperaturze 250 do 280°C, aż po upływie 25 godzin kondensuje się w odbieralniku około 95% obliczonej ilości metanolu. Po oddestylowaniu nadmiaru benzylfenolu w próżni i przekrystalizowaniu pozostałości z ksylenu otrzymuje się 460 g tereftalanu dwubenzylfenylu, co odpowiada 92% ilości teoretycznej; temperatura topnienia wynosi 165—167°C, liczba zmydlenia 224 (obliczona 225).

Przykład XVIII. 388 części wagowych tereftalanu dwumetylu (2 mole) i 300 części wagowych 4-III-rzęd-butylfenolu (2 mole) estryfikuje się z dodatkiem 1,94 części wagowych stearynianu cyny. Temperatura w naczyniu reakcyjnym wzrasta od 240° do 290°C po 8 godzinach trwania reakcji. W tym czasie kondensuje się w odbieralniku 57 części wagowych metanolu; co stanowi 89% obliczonej ilości potrzebnej dla estryfikacji grupy metylowej tereftalanu dwumetylu. Obok tego w toku destylacji odzyskuje się 111,5 części wagowych tereftalanu dwumetylu i 24,5 części wagowych nieprzereagowanego butylfenolu. Następnie w temperaturze 220—225°C i ciśnieniu 0,8 tora destyluje 320 części wagowych tereftalanu metylo-4-III-rzęd. -butylfenolu, który po przekrystalizowaniu z benzyny topnieje w temperaturze 88—89°C i wykazuje liczbę zmydlenia 359 (obliczona 361). Krystaliczna pozostałość po destylacji składa się z 150 części wagowych tereftalanu dwu-4-butylfenylu, który po przekrystalizowaniu z ksylenu topnieje w temperaturze 224—225°C; liczba zmydlenia 261,5 (obliczona 262).

Przykład XIX. 312 części wagowych estru dwumetyloвого kwasu metylotereftalowego (1,5 mole) i 405 części wagowych o-krezolu (3,75 mole) z dodatkiem 1,56 części wagowych stearynianu cyny poddaje się estryfikacji w ciągu 29 godzin. Temperatura reakcji wzrasta przy tym od 198 do około 230°C. Po oddestylowaniu nadmiaru krezolu i małej ilości nieprzereagowanego estru dwumetyloвого kwasu metylotereftalowego, destyluje w temperaturze 230°C i ciśnieniu 15 torów 109 części wagowych estru me-

tylo-o-krezyloвого kwasu metylotereftalowego o liczbie zmydlenia 393 (obliczona 396). Następnie destyluje w temperaturze 232—234°C i ciśnieniu 0,4 tora 364 części wagowe estru dwu-o-krezyloвого kwasu metylotereftalowego, który po przekrystalizowaniu z małej ilości ksylenu topnieje w temperaturze 80—82°C; liczba zmydlenia 312,2 (obliczona 312).

Przykład XX. 369 części wagowych estru metyloвого kwasu 3-chloro-4-metylobenzoesowego (2 mole) i 552 części wagowych p-benzylfenolu (3 mole) z dodatkiem 1,85 części wagowych stearynianu cyny estryfikuje się w ciągu 18 godzin w temperaturze 260—300°C. Po oddestylowaniu nadmiaru benzylfenolu i 50 części wagowych nieprzereagowanego estru metyloвого, destyluje w temperaturze 235—239°C i ciśnieniu 0,4 tora 569 części wagowych estru p-benzylfenyloвого kwasu 4-metylobenzoesowego w postaci lepkiego oleju; liczba zmydlenia 169 (obliczona 167,5). Odpowiada to wydajności 85%, w przeliczeniu na wprowadzony ester metylowy, lub 98% w przeliczeniu na przereagowany ester metylowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów arylowych karbocyklicznych, aromatycznych kwasów jedno- i wielokarboksylowych, **znamienny tym**, że estry metylowe tych kwasów w obecności znanych katalizatorów przeestryfikowania ogrzewa się w temperaturach powyżej 160°C, ewentualnie pod ciśnieniem z co najmniej równoważnymi ilościami fenolu i (lub) podstawionymi jedną lub kilkoma grupami alkilowymi i (lub) aralkilowymi fenolami i (lub) naftolami, a powstający alkohol metylowy w sposób ciągły wydziela się z mieszaniny reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że estry metylowe karbocyklicznych aromatycznych kwasów jedno- i wielokarboksylowych poddaje się reakcji z co najmniej równoważnymi ilościami fenolu w temperaturze powyżej 160°C i ewentualnie pod ciśnieniem w obecności katalizatorów przeestryfikowania, a tworzący alkohol oddziela się.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 180—250°C.
4. Sposób według zastrz. 1 i 3, **znamienny tym**, że korzystnie stosuje się 2—6 moli fenolu i (lub) podstawionych jedną lub kilkoma grupami alkilowymi i (lub) aralkilowymi fenoli i (lub) naftoli na każdą estrową grupę metylową.
5. Sposób według zastrz. 1 do 4, **znamienny tym**, że w celu otrzymania mieszanych estrów metyloarylowych z estrów metylowych kwasów dwu- lub wielokarboksylowych na każdą mającą ulec wymianie estrową grupę metylową wprowadza się 1—2 moli fenolu i (lub) podstawionych jedną lub kilkoma grupami alkilowymi lub aralkilowymi fenoli i (lub) naftoli a po odszczepieniu obliczonej ilości metanolu wydziela się z mieszaniny reakcyjnej przez destylację mieszany ester metyloarylowy.