

Warszawa, dnia 5 stycznia 1952 r.



C07C 69/82

# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 34453

Kl. 12 o, 14

Imperial Chemical Industries Limited

(Londyn, Wielka Brytania)

### Sposób wytwarzania estrów glikolowych kwasu tereftalowego

Udzielono z mocą od dnia 5 maja 1948 r.

Pierwszeństwo: 9 maja 1947 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania estrów glikolowych kwasu tereftalowego. Estry glikolowe kwasu tereftalowego wytwarzano dotychczas przez ogrzewanie glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym w obecności katalizatora estryfikacji, albo przez ogrzewanie glikolu etylenowego z tereftalanem niskocząsteczkowego alkoholu alifatycznego, np. z tereftalanem metylowym w obecności katalizatora wymiany estrów. Procesy te obejmują ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do wysokich temperatur, zwykle około 200° C, i są szczególnie użyteczne, jako początkowe stadia wytwarzania wysoko spolimeryzowanych estrów w procesach obejmujących dalsze ogrzewanie monomerycznych estrów glikolowych, wytworzonych pierwotnie. Jeżeli podczas przeprowadzania tych procesów nie stosuje się specjalnych ostrożności, to co najmniej w pewnym stopniu jednocześnie z wytwarzaniem monomerycznych estrów glikolowych kwasu tereftalowego powstają estry polimeryczne. Estry polimeryczne można oddzielić z trudnością od estrów prostych, a zatem w celu wy-

tworzania prostych estrów glikolowych kwasu tereftalowego, a zwłaszcza tereftalanu bis-( $\beta$ -oksyetylowego), pożądanym byłby sposób, w którym obok estrów prostych nie powstawałyby jednocześnie estry polimeryczne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów z glikolu etylenowego oraz kwasu tereftalowego, polegający na stosowaniu tlenu etylenu jako środka estryfikującego, przy czym w procesie tym unika się wytwarzania estrów polimerycznych obok estrów prostych.

Według wynalazku, w celu wytwarzania estrów z glikolu etylenowego oraz kwasu tereftalowego, tlenek etylenu poddaje się reakcji z kwasem tereftalowym w podwyższonej temperaturze w środowisku wodnym i w obecności niewielkiej ilości tereftalanu rozpuszczalnego w wodzie.

Mieszanina reakcyjna może zawierać pewną ilość jednego lub kilku innych materiałów, np. środka obniżającego pienienie się, np. otrzymanego przez kondensację oktylokrezolu z tlenkiem etylenu. Stosunek ilościowy środowiska

wodnego do ilości substancji reagujących nie ma znaczenia decydującego, lecz ilość środowiska wodnego najkorzystniej jest dobierać tak, żeby z kwasem tereftalowym wytworzyło ono mieszaninę, którą możnaby mieszać za pomocą zwykłego urządzenia do mieszania.

Tereftalan można dodawać do mieszaniny reakcyjnej jako taki i (albo) można go wytwarzać przez reakcję kwasu tereftalowego z substancją, tworzącą z nim rozpuszczalny tereftalan. Można stosować tereftalany potasowców, tereftalany amonowe, aminowe, np. tereftalany powstałe z pirydyny oraz *N, N*-dwumetyloaniliny. Substancjami, jakie można użyć do wytwarzania tereftalanów w środowisku reakcyjnym są zasady lub zasadowo reagujące sole potasowcowe, np. wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, boran sodu, amoniak albo sole amonowe i aminy. Jeśli to jest pożądane, można stosować tereftalany mieszane albo też można stosować pojedyncze tereftalany lub ich mieszaninę.

Według korzystnego sposobu wykonania procesu według wynalazku, do kwasu tereftalowego dodaje się dostatecznej ilości wody, następnie dodaje się tereftalanu albo też wytwarza się go przez dodanie do mieszaniny substancji tworzącej tereftalan. Mieszaninę ogrzewa się do odpowiedniej temperatury i utrzymuje w tej temperaturze, wprowadzając do mieszaniny strumień tlenu etylenowego. Tlenek etylenu wprowadza się do mieszaniny tak długo, dopóki cała ilość kwasu tereftalowego nie przejdzie do rozтворu i otrzymuje się ciecz klarowną. Wtedy przerywa się przepływ gazu i mieszanie i w razie potrzeby po odsączeniu od ewentualnego osadu, gorącą ciecz oziębia się albo też pozwala się jej ostygnąć. Podczas ostygnięcia wydziela się z cieczy bezbarwne ciało krystaliczne, które jest albo które składa się głównie z tereftalanu bis- ( $\beta$ -oksyetylowego). Związek ten można oczyścić łatwo przez krystalizację z gorącej wody. Krystalizację można przeprowadzać w obecności roztworów alkaliów albo alkalicznie reagujących soli, np. węglanu sodu, w celu usunięcia substancji, które nie zostały całkowicie zestryfikowane, np. kwaśnego tereftalanu  $\beta$ -oksyetylowego. Można też stosować wodny roztwór alkaliów albo alkalicznie reagujących soli do przemysławania produktów. 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 jed-

nak stosować temperaturę 95° — 100°C.

Sposób według wynalazku można wykonywać pod ciśnieniem zwykłym, zmniejszonym albo zwiększonym. W przypadku stosowania ciśnienia zwiększonego tlenek etylenu można użyć w postaci cieczy i w razie potrzeby ciśnienie może być wytworzone za pomocą obojętnego gazu, np. azotu. Odpowiednie ciśnienie zwiększone wynosi 3,5 — 7 kg/cm<sup>2</sup>.

Podane powyżej warunki postępowania dają, jak powiedziano, tereftalan bis- ( $\beta$ -oksyetylowy) jako produkt główny. Wytwarzanie tego produktu polega prawdopodobnie na reakcji tlenu etylenowego z tereftalanem przy jednoczesnej stopniowej przemianie stałego kwasu tereftalowego w tereftalan. Zastosowanie bardzo drobnej ilości tereftalanu w pierwotnej mieszaninie reakcyjnej zdaje się wystarczać do przemiany bardzo dużej ilości kwasu tereftalowego w dwueter pod warunkiem doprowadzania dostatecznej ilości tlenu etylenowego. W praktyce, jeżeli stosuje się bardzo małą ilość tereftalanu, to reakcja zachodzi bardzo wolno, co jest niekorzystne. Jeżeli stosuje się duże ilości tereftalanu, to po wytworzeniu stosunkowo drobnych ilości dwuustru środowisko reakcyjne staje się tak alkaliczne, iż zaczynają przeważać szkodliwe reakcje hydrolityczne. Dobre wyniki otrzymuje się, stosując taką ilość tereftalanu, aby stosunek kationów do cząsteczek kwasu tereftalowego (jako takiego oraz w postaci tereftalanu) w pierwotnej mieszaninie reakcyjnej wynosił 1:5 — 1:2. Jeżeli to jest pożądane, można zastosować większą ilość tereftalanu, lecz w miarę zwiększania tej ilości, tak iż stosunek kationów do cząsteczek kwasu tereftalowego w pierwotnej mieszaninie reakcyjnej wynosi 1:1, wydajność tereftalanu bis- ( $\beta$ -oksyetylowego) znacznie maleje, natomiast wydajność kwaśnego tereftalanu  $\beta$ -oksyetylowego wzrasta. Jeśli stosuje się początkową mieszaninę reakcyjną, nie zawierającą tereftalanu, to estryfikacja kwasu tereftalowego zachodzi w minimalnym stopniu.

Wynalazek podaje prosty jednostopniowy i ekonomiczny sposób wytwarzania tereftalanu bis- ( $\beta$ -oksyetylowego) o stopniu czystości nie łatwo osiągalnym dotychczas. Związek ten jest doskonałym materiałem wyjściowym do wytwarzania wysoko spolimeryzowanych estrów w szczególności ze względu na łatwość, z jaką przekształca się on w wysoko spolimeryzowane estry o stałej jakości i trwałości.

Podane poniżej przykłady ilustrują wynalazek, nie ograniczając jego zakresu. Części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Mieszaninę 50 części kwasu tereftalowego, 6,72 części wodorotlenku potasu i 415 części wody ogrzewa się w naczyniu zaopatrzonym w mieszadło oraz chłodnicę zwrotną do temperatury 100°C i przepuszczając tlenek etylenu utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 11 godzin. Otrzymuje się roztwór klarowny. Gorącą ciecz odsącza się od śladów osadu i pozwała jej ostygnąć. Podczas ostygnięcia roztworu wydzielają się białe kryształy, które odsącza się, przemycza zimną wodą i suszy. Otrzymany produkt jest tereftalanem bis- ( $\beta$ -oksyetylowym) o temperaturze topnienia 109°C. Wydajność jego wynosi 36,8 części.

Przykład II. Mieszaninę 50 części kwasu tereftalowego, 4,9 części pirydyny i 400 części wody ogrzewa się w ciągu 20 godzin z tlenkiem etylenu w sposób, opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 52 części tereftalanu bis- ( $\beta$ -oksyetylowego) o temperaturze topnienia 108°C.

Przykład III. Mieszaninę 332 części kwasu tereftalowego, 800 części wody i 20 części wodorotlenku sodu ogrzewa się w naczyniu wysokociśnieniowym zaopatrzonym w mieszadło w atmosferze azotu pod ciśnieniem 3,5 kg/cm<sup>2</sup> w temperaturze 95°C i utrzymując tę temperaturę wtłacza się w ciągu 15 minut 242 części ciekłego tlenku etylenu za pomocą gazowego azotu pod ciśnieniem 3,5 — 7 kg/cm<sup>2</sup>, po czym miesza się jeszcze w ciągu 5 minut. Następnie gorący roztwór reakcyjny odsącza się od nie przereagowanego kwasu tereftalowego i pozostawia do ostygnięcia. Wydzielone białe kryształy odsącza się przemycza wodą i suszy. Produkt jest surowym tereftalanem bis- ( $\beta$ -oksyetylowym). Wydajność jego wynosi 270 części.

Ażeby oczyścić otrzymany produkt surowy, zanieczyszczony drobną ilością kwaśnego tereftalanu  $\beta$ -oksyetylowego zawiesza się go w 1000 częściach wody dodaje węglanu sodu do otrzymania czerwonego zabarwienia żółtoci brylantowej, odsącza i osad przekrystalizowuje z 2000 części wrzącej wody. Otrzymuje się w ten sposób 180 części czystego tereftalanu bis- ( $\beta$ -oksyetylowego) o temperaturze topnienia 109°C.

Po zakwaszeniu przesącza otrzymuje się koloidalny osad kwaśnego tereftalanu  $\beta$ -oksyetylowego. Po przekrystalizowaniu go z wrzącej wody otrzymuje się 10 części białej krystalicznej substancji o temperaturze topnienia 180°C.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów glikolowych kwasu tereftalowego, znamienny tym, że tlenek etylenu poddaje się reakcji z kwasem tereftalowym w podwyższonej temperaturze w środowisku wodnym i w obecności małej ilości tereftalanu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się temperaturę 60 — 120°C, najkorzystniej 95° — 100°C.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się taką ilość tereftalanu, aby stosunek kationów do cząsteczek kwasu tereftalowego (jako takiego i w postaci tereftalanu) w pierwotnej mieszaninie reakcyjnej wynosił 1:5 — 1:2.

Imperial Chemical  
Industries Limited  
Zastępca: inż. W. Zakrzewski  
rzecznik patentowy