

(11) Número de Publicação: **PT 1490318 E**

(51) Classificação Internacional:  
**C07C 51/265** (2007.10) **C07C 51/56** (2007.10)  
**C08G 73/10** (2007.10)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2003.03.11</b>	(73) Titular(es): <b>SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.</b> <b>PLASTICSLAAN 1, 4612 PX BERGEN OP ZOOM</b> <b>NL</b>
(30) Prioridade(s): <b>2002.03.22 US 63113</b>	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2004.12.29</b>	
(45) Data e BPI da concessão: <b>2007.11.21</b> <b>013/2008</b>	(72) Inventor(es): <b>ROBERT EDGAR COLBORN</b> <b>US</b> <b>DAVID BRUCE HALL</b> <b>US</b> <b>PETER KOCH</b> <b>DE</b> <b>GERALD OECKEL</b> <b>DE</b>
	(74) Mandatário: <b>JOÃO PEREIRA DA CRUZ</b> <b>RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA</b> <b>PT</b>

(54) Epígrafe: **OXIDAÇÃO DE ORTO-XILENOS HALOGENALOS EM FASE LÍQUIDA**

(57) Resumo:  
**OXIDAÇÃO DE ORTO-XILENOS HALOGENALOS EM FASE LÍQUIDA**

RESUMO

**"OXIDAÇÃO DE ORTO-XILENOS HALOGENADOS EM FASE  
LÍQUIDA"**

Descreve-se um método para o fabrico de ácido haloftálico por oxidação em fase líquida de halo-orto-xileno. Pode desidratar-se o ácido haloftálico para se formar anidrido haloftálico que é útil na síntese de poliéterimida.

## DESCRIÇÃO

### "OXIDAÇÃO DE ORTO-XILENOS HALOGENADOS EM FASE LÍQUIDA"

Esta invenção diz respeito a uma oxidação de compostos alquilaromáticos substituídos com halogéneo em fase líquida. Em particular, a invenção diz respeito à oxidação de halo-orto-xileno em fase líquida para se obter ácido haloftálico o qual pode ser desidratado para se produzir anidrido haloftálico.

A oxidação no estado líquido tem sido utilizada há muito tempo para produzir ácidos dicarboxílicos a partir de dialquilbenzenos. Tem apresentado interesse específico a oxidação de dimetilbenzeno (xileno) a ácido ftálico, em especial a oxidação de para-xileno a ácido tereftálico, que é utilizada na produção de poli-tereftalato de butileno. A oxidação do xileno a ácido ftálico em fase líquida requer a utilização de um catalisador, tipicamente um sistema catalítico de cobalto/manganês/bromo, e é em geral levada a cabo utilizando como solvente um ácido carboxílico tal como o ácido acético. Pode aumentar-se o sistema catalítico pela utilização de um co-catalisador tal como zircónio, háfnio ou cério. O ácido ftálico é um sólido fácil de isolar, que se pode separar por filtração a partir da mistura reaccional.

A oxidação na fase líquida, utilizando um sistema catalítico com cobalto/manganês/bromo e um ácido carboxílico como solvente também tem sido aplicada a xileno halogenado com algum sucesso. A oxidação do xileno halogenado é mais difícil do que a oxidação do xileno, devido á presença de um halogéneo, que é um substituinte atractor electrónico, no anel benzénico. A maior dificuldade na oxidação origina uma menor selectividade na reacção e uma maior quantidade de produtos de oxidação parcial e de subprodutos do que se observa aquando da oxidação do xileno em fase líquida, sob condições semelhantes. Para além disto, o ácido ftálico halogenado é difícil de separar dos produtos de oxidação parcial e dos subprodutos, mesmo por destilação. É portanto claro que para que um método de oxidação de xileno halogenado em fase líquida seja comercialmente bem sucedido, o rendimento da reacção e a sua selectividade têm que ser muito elevados. De uma forma óptima, para um processo comercialmente útil, a selectividade da reacção deveria ser suficientemente elevada para dar origem a apenas quantidades desprezáveis de produtos de oxidação parcial e de produtos secundários, tornando desta forma desnecessário o isolamento do ácido haloftálico.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Um método para fabricar um ácido haloftálico inclui formar-se uma mistura reaccional contendo uma mistura de entre cerca de 7 e cerca de 3 partes, em peso,

de ácido acético, e 1 parte, em peso, de um halo-orto-xileno, entre cerca de 0,25 e cerca de 2 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de cobalto, entre cerca de 0,1 e cerca de 1 mole por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de manganês, entre cerca de 0,01 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de um metal seleccionado de entre zircónio, háfnio e as suas misturas, e entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de brometo; e em manter-se a mistura reaccional a uma pressão de pelo menos cerca de 1600 quilopascal (kPa) e a uma temperatura de entre cerca de 130°C e cerca de 200°C; introduzir-se um gás contendo oxigénio molecular na mistura reaccional a uma taxa de pelo menos cerca de 0,5 m<sup>3</sup> à PTN de gás/hora por quilograma (kg) de halo-orto-xileno durante um período de tempo suficiente para proporcionar pelo menos cerca de 90 por cento de conversão do halo-orto-xileno em ácido haloftálico.

Noutra concretização, um método para o fabrico de um anidrido inclui formar-se uma mistura de entre cerca de 7 e cerca de 3 partes em peso de ácido acético e 1 parte em peso de um halo-orto-xileno, entre cerca de 0,25 e cerca de 2 moles por cento, com base no referido halo-orto-xileno, de uma fonte de cobalto, entre cerca de 0,1 e cerca de 1 mole por cento, com base no referido halo-orto-xileno, de uma fonte de manganês, entre cerca de 0,01 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no referido halo-orto-xileno, de uma fonte de um metal seleccionado de entre zircónio,

háfio e as suas misturas, e entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no referido halo-orto-xileno, de uma fonte de brometo; e em manter-se a mistura reaccional referida sob uma pressão de pelo menos cerca de 1600 kPa a uma temperatura de entre cerca de 130°C e cerca de 200°C; e se introduzir um gás contendo oxigénio molecular na mistura reaccional a uma taxa de pelo menos cerca de 0,5 m<sup>3</sup> PTN de gás/kg de halo-orto-xileno durante um período de tempo suficiente para proporcionar uma conversão de pelo menos cerca de 90 por cento do halo-orto-xileno referido no ácido haloftálico contendo menos do que cerca de 600 partes por milhão (ppm) de haloftalato; em se remover o ácido acético e qualquer água que se haja formado por destilação; e em se desidratar o ácido haloftálico para se formar o anidrido haloftálico.

Sob um outro aspecto, o método de fabrico de ácido haloftálico inclui formar-se uma mistura reaccional que inclua uma mistura de entre cerca de 7 e cerca de 3 partes, em peso, de ácido acético para 1 parte, em peso, de um halo-orto-xileno, entre cerca de 0,8 e cerca de 1,2 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de cobalto, entre cerca de 0,4 e cerca de 0,6 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de manganês, entre cerca de 0,04 e cerca de 0,06 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de um metal seleccionado de entre zircónio, háfio e suas misturas, e menos de 0,04 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de brometo; e manter-se a

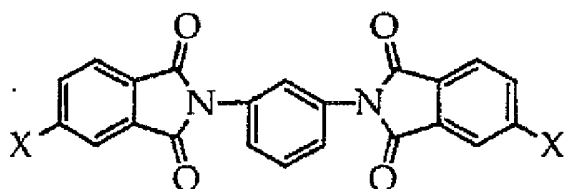
mistura reaccional a uma pressão de pelo menos 1600 Kpa e a uma temperatura de entre cerca de 130°C e cerca de 200°C; introduzindo-se um gás contendo oxigénio molecular na mistura reaccional a uma taxa de pelo menos cerca de 0,5 m<sup>3</sup> de gás PTN/kg de halo-orto-xileno durante um período de tempo suficiente para se obter pelo menos cerca de 90 por cento de conversão do halo-orto-xileno referido em ácido haloftálico.

Noutro aspecto, um método para o fabrico de anidrido haloftálico inclui formar-se uma mistura reaccional que inclua uma mistura de entre cerca de 7 e cerca de 3 partes, em peso, de ácido acético com 1 parte, em peso, de um halo-orto-xileno, entre cerca de 0,8 e cerca de 1,2 moles por cento, com base no referido halo-orto-xileno, de acetato de cobalto ou de hidrato de acetato de cobalto, entre cerca de 0,4 e cerca de 0,6 moles por cento, com base no referido halo-orto-xileno, de acetato de manganês ou de hidrato de acetato de manganês, entre cerca de 0,04 e cerca de 0,06 moles por cento, com base no referido halo-orto-xileno, de acetato de zircónio ou de hidrato de acetato de zircónio, menos do que cerca de 0,04 moles por cento, com base no referido halo-orto-xileno, de brometo de sódio; mantendo-se a mistura reaccional referida sob uma pressão de pelo menos cerca de 1600 Kpa e a uma temperatura de entre cerca de 130°C e cerca de 200°C; introduzindo-se um gás contendo oxigénio molecular na mistura reaccional referida a uma taxa de pelo menos cerca de 0,5 m<sup>3</sup> de gás PTN/kg de halo-orto-xileno, durante um

período de tempo suficiente para proporcionar pelo menos cerca de 90 por cento de conversão do referido halo-orto-xileno em ácido haloftálico; remover-se por destilação o ácido acético e qualquer água que se forme em resultado da reacção; separar-se a água do ácido acético e reciclar-se o ácido acético; e desidratar-se o ácido haloftálico a anidrido haloftálico.

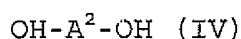
Noutra concretização, um método para o fabrico da poliéterimida inclui uma mistura reaccional, a qual inclui uma mistura de entre cerca de 7 e cerca de 3 partes, em peso, de ácido acético, com 1 parte, em peso, de um halo-orto-xileno, entre cerca de 0,25 e cerca de 2 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de cobalto, entre cerca de 0,1 e cerca de 1 mole por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de manganês, entre cerca de 0,01 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de um metal seleccionado de entre zircónio, háfnio e as suas misturas, entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de brometo; mantendo-se a mistura reaccional sob uma pressão de pelo menos cerca de 1600 KPa e a uma temperatura de entre cerca de 130°C e cerca de 200°C; introduzindo-se um gás contendo oxigénio molecular na mistura reaccional, a uma taxa de pelo menos cerca de 0,5 m<sup>3</sup> PTN de gás/kg do halo-orto-xileno durante um período de tempo suficiente para se proporcionar pelo menos uma transformação de cerca de 90 por cento do halo-orto-xileno em ácido haloftálico contendo

menos do que cerca de 600 partes por milhão (ppm) de haloftalato; removendo-se por destilação o ácido acético e qualquer água que se forme em resultado da reacção; desidratando-se o ácido haloftálico para se formar anidrido haloftálico; fazendo-se reagir o anidrido haloftálico com 1,3-diaminobenzeno para se formar bis(haloftalimida) (II)



(II)

em que X seja um halogéneo; e fazer-se reagir a bis(haloftalimida) (II) com um sal de metal alcalino de um hidrocarboneto aromático substituído que tenha a fórmula (IV)



na qual  $\text{A}^2$  seja um hidrocarboneto aromático divalente, para se formar a poliéterimida.

#### DESCRIÇÃO PORMENORIZADA

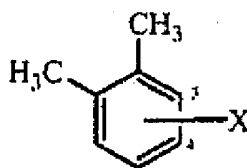
Um método para o fabrico de um ácido haloftálico inclui formar-se uma mistura reaccional contendo uma mistura de entre cerca de 7 e cerca de 3 partes, em peso, de ácido acético, e 1 parte, em peso, de um halo-orto-xileno, entre cerca de 0,25 e cerca de 2 moles por cento,

com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de cobalto, entre cerca de 0,1 e cerca de 1 mole por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de manganês, entre cerca de 0,01 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de um metal seleccionado de entre zircónio, háfnio e as suas misturas, e entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de brometo; e em manter-se a mistura reaccional a uma pressão de pelo menos cerca de 1600 kilopascal (Kpa) e a uma temperatura de entre cerca de 130°C e cerca de 200°C; introduzir-se um gás contendo oxigénio molecular na mistura reaccional a uma taxa de pelo menos cerca de 0,5 m<sup>3</sup> à PTN de gás/hora por quilograma (kg) de halo-orto-xileno durante um período de tempo suficiente para proporcionar pelo menos cerca de 90 por cento de conversão do halo-orto-xileno em ácido haloftálico.

Recorrendo ao método de fabrico de ácido haloftálico e do seu anidrido que se descreve neste documento, é possível levar-se a cabo a síntese de ácido e de anidrido haloftálico com elevada pureza a uma escala empregando centenas de quilogramas de halo-orto-xileno, por oxidação em fase líquida na presença de entre cerca de 0,25 e cerca de 2 moles por cento (mol %) de uma fonte de cobalto, de entre cerca de 0,1 e cerca de 1 mol % de uma fonte de manganês, de entre cerca de 0,01 e cerca de 0,1 mol % de uma fonte de um metal seleccionado de entre zircónio, háfnio e as suas misturas, e de entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1 mol % de uma fonte de brometo. Os

postulantes verificaram que nas oxidações em fase líquida em larga escala empregando halo-orto-xileno, a quantidade de brometo pode ter uma repercussão significativa sobre a quantidade de impurezas presentes no produto final. A utilização de percentagens molares decrescentes de brometo origina um produto, quer o ácido haloftálico quer o anidrido, com um teor de impurezas, tais como o haloftalato, inferior. Embora as razões de ser deste fenómeno não sejam completamente compreendidas, pensa-se que mesmo níveis inferiores de brometo, com percentagens molares inferiores a cerca de 0,02, podem ser úteis para se produzir ácido ou anidrido haloftálico em oxidações em fase líquida em ainda mais larga escala tais como aquelas em que se parte de milhares de quilogramas de halo-orto-xileno.

O halo-orto-xileno adequado para utilização na oxidação tem a estrutura (IV)



(IV)

na qual X é um halogéneo. De preferência X é cloro. O substituinte halogéneo pode estar na posição 3 (o isómero 3) ou na posição 4 (o isómero 4). O halo-orto-xileno que se utiliza na oxidação em fase líquida pode também ser uma mistura do isómero 3 com o isómero 4.

A oxidação em fase líquida emprega de preferência ácido acético como solvente, embora se possam utilizar outros ácidos carboxílicos, como pode ser facilmente compreendido por uma pessoa com conhecimentos médios da técnica. Em geral, pode utilizar-se ácido acético com um conteúdo em água de até cerca de 3 por cento. O ácido acético encontra-se tipicamente presente numa quantidade de entre cerca de 7 a 3 partes, em peso, por cada parte, em peso, de halo-orto-xileno. De preferência o ácido acético encontra-se presente numa quantidade de entre 5 e 3 partes, em peso, para 1 parte em peso de halo-orto-xileno.

Incluem-se nos gases aceitáveis contendo oxigénio molecular, ou nas misturas de gases que são fonte de oxigénio molecular ( $O_2$ ), por exemplo, 100 % de oxigénio e misturas de oxigénio com um gás inerte que possuam uma concentração em oxigénio que seja suficiente para levar a cabo a oxidação. As concentrações suficientes em oxigénio são tipicamente superiores ou iguais a cerca de 6 % de oxigénio, preferivelmente superiores ou iguais a cerca de 15 %, mais preferivelmente superiores ou iguais a cerca de 20 %. Também se podem utilizar claramente misturas com cerca de 50 % ou mais de oxigénio. Tal como será entendido por um especialista da técnica, a concentração em oxigénio pode afectar a velocidade da reacção. Um gás preferido contendo oxigénio molecular é o ar.

As fontes de cobalto, manganês, brometo,

zircônio, e háfnio que são úteis são aquelas fontes que sejam solúveis em ácido acético. No que diz respeito às fontes de cobalto, manganês, brometo, zircônio ou háfnio, incluem-se nestas fontes os próprios metais ou quaisquer dos seus sais, complexos ou compostos. Incluem-se nestes, sem que a estes eles se limitem, os acetatos, os citratos, os estearatos, os naftenatos, os acetilacetatos, os benzoílacetonatos, os carbonatos, os sulfatos, os brometos, os cloretos, os fluoretos, os nitratos, os hidróxidos, os alcóxidos, os nitretos, os triflatos, os hidratos de quaisquer dos anteriormente listados, e as misturas de quaisquer destes. O cobalto na fonte de cobalto encontra-se de preferência no estado de oxidação +2 ou +3. Preferivelmente, o manganês na fonte de manganês encontra-se num estado de oxidação +2 ou +3. Incluem-se nos exemplos das fontes de brometo, sem que a estas elas se limitem, bromo, ácido bromídrico, um sal brometo metálico tal como o brometo de sódio, e brometos orgânicos. Incluem-se nos exemplos de brometos orgânicos o tetrabromoetano, o brometo de etilo, o brometo de etileno, o bromofórmio, o brometo de xililo, o brometo de xilileno e as misturas que contenham pelo menos um dos brometos orgânicos.

A percentagem molar (mol %) do cobalto, manganês, brometo, zircônio, háfnio e bromo são baseadas na quantidade de halo-orto-xileno presente no início da reacção. A fonte de cobalto está em geral presente em quantidades de entre cerca de 0,25 e cerca de 2 mol %. De preferência a fonte de cobalto está presente numa

quantidade inferior a cerca de 1,2 mol %. Para além disto, também é preferível para a fonte de cobalto que ela esteja presente numa quantidade superior ou igual a cerca de 0,5 mol %, e mais preferivelmente uma quantidade maior ou igual a cerca de 0,8 mol %. É especialmente preferido que a quantidade de fonte de cobalto seja de cerca de 1 mol %.

A fonte de manganês está em geral presente em quantidades de entre cerca de 0,1 e cerca de 1 mol %. De preferência a fonte de manganês está presente numa quantidade inferior ou igual a cerca de 0,6 mol %. Para além disto, também é preferível para a fonte de manganês que ela esteja presente numa quantidade superior ou igual a cerca de 0,3 mol %, e mais preferivelmente uma quantidade maior ou igual a cerca de 0,4 mol %. Numa concretização especialmente preferida, a quantidade de fonte de manganês presente é de cerca de 0,5 mol %.

A fonte de brometo encontra-se em geral presente em quantidades de entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1 mol %. A quantidade de fonte de brometo é preferivelmente inferior ou igual a 0,5 mol %, ainda mais preferivelmente inferior ou igual a cerca de 0,4 mol %, e de preferência inferior ou igual a 0,3 mol %.

A fonte de zircónio, a fonte de háfnio, ou uma mistura de ambas, está em geral presente numa quantidade de entre cerca de 0,01 a cerca de 0,1 mol %. A fonte de zircónio, a fonte de háfnio, ou uma mistura de ambas, está

presente preferivelmente numa quantidade que seja inferior ou igual a cerca de 0,06 mol %. Para além disto, também é preferível para a fonte de zircónio, a fonte de háfnio, ou uma mistura de ambas, que ela esteja presente numa quantidade superior ou igual a cerca de 0,03 mol %, e mais preferivelmente uma quantidade maior do que cerca de 0,04 mol %. Numa concretização especialmente preferida, a quantidade de fonte de zircónio, a fonte de háfnio, ou uma mistura de ambas está presente a cerca de 0,05 mol %.

Num processo exemplificativo, pode produzir-se o ácido haloftálico misturando o halo-orto-xileno; a fonte de cobalto; a fonte de manganês; a fonte de bromo; e a fonte de zircónio, a fonte de háfnio ou uma mistura destas fontes, em ácido acético e num reactor. Coloca-se o reactor sob uma pressão superior a cerca de 1600 Kpa, à temperatura pretendida. A temperatura da mistura reaccional é de entre cerca de 130°C e cerca de 200°C, preferivelmente de entre cerca de 150 C e cerca de 170°C, e de preferência superior a cerca de 160°C. Introduce-se então o gás contendo oxigénio molecular. O caudal de gás contendo oxigénio molecular cria um gás efluente contendo oxigénio molecular que tem preferivelmente uma concentração em oxigénio inferior a 3 % em volume, de preferência inferior a cerca de 1 % em volume. Pode determinar-se a concentração do gás efluente em oxigénio por análise de transdução paramagnética de oxigénio ou por outro método conhecido na técnica. Os caudais úteis são tipicamente superiores ou iguais a 0,5 metros cúbicos normais (m<sup>3</sup>)/hora por quilograma (kg) de

halo-orto-xileno, e de preferência superiores ou iguais a 1,0 metros cúbicos normais /hora por quilograma (kg) de halo-orto-xileno. Um metro cúbico normal (PTN) é definido como um metro cúbico sob condições padrão de temperatura e de pressão. A mistura reaccional é agitada de preferência utilizando os métodos habituais tais como a agitação mecânica. O caudal de gás contendo oxigénio molecular é mantido até que pelo menos cerca de 90 % do halo-orto-xileno tenha sido transformado no ácido haloftálico, e de preferência até que mais do que 95 % tenha sido transformado. Pode determinar-se facilmente a quantidade de transformação conseguida na reacção pela utilização de cromatografia em fase gasosa, de espectrometria de massa, ou de outros métodos conhecidos na técnica. Na nossa experiencia, o período de tempo necessário para se atingir 90 % de transformação do halo-orto-xileno é de entre cerca de 3 e cerca de 6 horas.

Para além disto, o método de fabrico do ácido ou do anidrido haloftálico pode incluir o passo opcional de se monitorizar a concentração em oxigénio no gás efluente. Quando a concentração em oxigénio no gás efluente excede cerca de 3 % em volume, isso assinala uma diminuição da velocidade reaccional. Quando a concentração em oxigénio no gás efluente excede cerca de 3 % em volume, pode modificar-se o caudal do gás contendo o oxigénio molecular de modo a manter a concentração em oxigénio no gás efluente a um valor inferior a cerca de 5 % em volume. Pode modificar-se o caudal do gás contendo o oxigénio molecular de diversas

maneiras. Pode diluir-se o gás contendo o oxigénio molecular com um gás inerte de modo a diminuir a concentração em oxigénio no gás contendo o oxigénio molecular, pode diminuir-se o caudal do gás contendo o oxigénio molecular, pode alterar-se a fonte de que provém o gás contendo o oxigénio molecular de modo a empregar-se um gás contendo oxigénio molecular que contenha uma menor concentração em oxigénio, ou podem combinar-se estes métodos de modo a que se mantenha a concentração em oxigénio no gás efluente a um valor inferior a cerca de 5 % em volume. Pode então continuar a utilizar-se o caudal modificado de gás contendo oxigénio molecular até que pelo menos cerca de 90 % do halo-orto-xileno tenha sido transformado em ácido haloftálico, preferivelmente até que mais do que 95 % haja sido transformado. Pode determinar-se facilmente a quantidade de transformação que se conseguiu na reacção pela utilização de cromatografia em fase gasosa, de espectrometria de massa, ou de outros métodos conhecidos na técnica.

Depois de a reacção ter atingido o nível pretendido de transformação, pode recuperar-se o ácido haloftálico sob a forma de ácido haloftálico ou do anidrido haloftálico. Muitas das suas aplicações, tais como as aplicações farmacêuticas e as aplicações em síntese de polímeros, necessitam de ácido haloftálico e de anidrido haloftálico com elevados graus de pureza. Podem conseguir-se esses graus de pureza elevados pelo método que se descreve neste documento. De facto, é fácil obterem-se

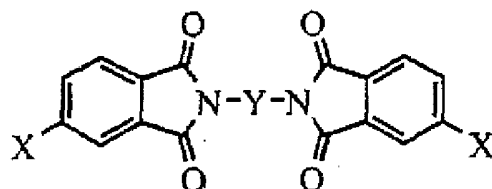
ácido haloftálico e anidrido haloftálico contendo menos do que cerca de 600 ppm de haloftalato, preferivelmente menos do que cerca de 500 ppm de haloftalato, e de preferência menos do que cerca de 400 ppm de haloftalato. Podem também conseguir-se adicionalmente ácido cloroftálico e anidrido cloroftálico contendo menos do que cerca de 1 %, em peso, de anidrido ftálico e de ácido clorobenzóico. Não se detectam tipicamente os ácidos clorotolúicos nem os ácidos dicloro-ftálicos.

Pode remover-se a maior parte do ácido acético bem como a água produzida na reacção, por destilação a uma pressão semelhante à atmosférica, tipicamente aquecendo a cerca de 200°C sob 200 Kpa. O ácido acético e a água são removidos sob a forma de vapor, e condensados. Pode então separar-se a água do ácido acético, e pode reciclar-se o ácido acético. Pode ocorrer em simultâneo com a remoção do ácido acético e da água uma desidratação parcial do ácido haloftálico para formar o anidrido haloftálico. Para além disto, pode combinar-se a remoção do ácido acético e da água com a desidratação, para se formar um único passo.

Leva-se a cabo a desidratação tipicamente por via térmica, destilando em vazio a uma temperatura elevada, permitindo que ocorram em simultâneo a desidratação e o isolamento do anidrido haloftálico, de qualquer ácido acético remanescente bem como da água. Também se pode levar a cabo a desidratação por outras reacções químicas que são conhecidas dos especialistas da técnica, tais como o

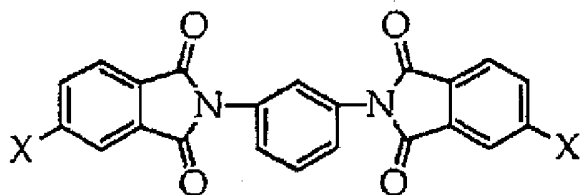
tratamento com anidrido acético. Depois da destilação, a pureza do anidrido haloftálico é tipicamente superior a cerca de 95 por cento, preferivelmente superior a cerca de 97 por cento, e de preferência superior a cerca de 99 por cento. Utilizam-se anidridos haloftálicos com elevada pureza na síntese de poliéterimida, um plástico de engenharia a temperaturas elevadas.

As poliéterimidas são termoplásticos de engenharia para temperaturas elevadas que se destinam a uma série de utilizações. Uma via para a síntese de poliéterimidas prossegue através de uma bis(4-haloftalimida) que possui a seguinte estrutura (I):



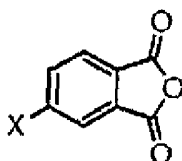
(I)

na qual Y é uma espécie divalente de alquilenos, cicloalquilenos, ou arilenos, e X é um halogéneo. É especialmente útil a bis(4-haloftalimida) na qual Y seja um grupo 1,3-fenilo (II).



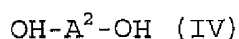
(II)

As bis(haloftalimidas) (I) e (II) são tipicamente formadas pela condensação de aminas, por exemplo o 1,3-diaminobenzeno, com anidridos, por exemplo o anidrido 4-haloftálico (III):



(III)

Podem sintetizar-se as poliéterimidas pela reacção da bis(haloftalimida) com um sal de metal alcalino de um hidrocarboneto aromático com dois substituintes hidroxilo, quer na presença quer na ausência de um catalisador de transferência de fase. São descritos catalisadores de transferência de fase adequados na Patente U. S. No. 5.229.482. Incluem-se nos hidrocarbonetos aromáticos com dois substituintes hidroxilo que são aceitáveis, aquelas que possuem a fórmula (IV)



na qual  $\text{A}^2$  seja uma espécie divalente de hidrocarboneto aromático. Incluem-se nas espécies  $\text{A}^2$  adequadas o m-fenileno, o p-fenileno, o 4,4'-bifenileno, o 4,4'-bi(3,5-dimetil)fenileno, o 2,3-bis(4-fenileno)propano e espécies semelhantes, tais como as descritas pelo nome ou pela fórmula na Patente U. S. No. 4,217.438.

O grupo  $A^2$  tem de preferência a fórmula (V)



na qual ambos os  $A^3$  e  $A^4$  são grupos aromáticos monocíclicos divalentes, e Q é um grupo hidrocarboneto de ligação no qual um ou dois átomos separam  $A^3$  de  $A^4$ . Os enlaces de valência livres na fórmula (V) encontram-se habitualmente em posições meta ou para, tanto em  $A^3$  como em  $A^4$ , em relação a Y.  $A^3$  e  $A^4$  podem ser fenilenos substituídos ou seus derivados substituídos com hidrocarbonetos, sendo substituintes ilustrativos (um ou mais) alquilo e alcenilo. São preferidos os grupos fenileno não substituídos. Tanto  $A^3$  como  $A^4$  são de preferência p-fenileno, embora ambos possam ser o-fenileno ou m-fenileno, ou um deles ser o-fenileno ou m-fenileno e o outro ser p-fenileno.

O grupo de ligação, Q, é um grupo em que um ou dois átomos, preferivelmente um, separam  $A^3$  de  $A^4$ . São grupos ilustrativos deste tipo os grupos metileno, ciclohexilmetileno, 2-(2,2,1)-bicicloheptilmetileno, etileno, isopropilideno, neopentilideno, ciclohexilideno, e adamantilideno. O grupo preferido com a fórmula (IV) é o grupo 2,2-bis(4-fenileno)propano que é derivado do bisfenol A e no qual Q é isopropilideno e tanto  $A^3$  como  $A^4$  são p-fenileno.

É evidente para qualquer especialista da técnica que quaisquer impurezas que existam no anidrido haloftálico

serão transportadas para os passos seguintes na síntese da poliéterimida. A presença de teores significativos em impurezas nos passos subsequentes poderá interferir com a polimerização e provocar uma descoloração do produto final, a poliéterimida.

A invenção é complementarmente ilustrada pelos seguintes exemplos que não são limitativos.

#### EXEMPLOS 1-5

Num reactor à escala laboratorial colocaram-se 492 gramas (g) (3,5 mol) de cloro-orto-xileno (uma mistura de cerca de 30 % de 3-cloro-orto-xileno com cerca de 70 % de 4-cloro-orto-xileno), 1925 g de ácido acético glacial, 8,7 g (1 mol %) de tetrahidrato de acetato de cobalto, 4,3 g (0,5 mol %) de tetrahidrato de acetato de manganês, 1,0 g (0,06 mol %) de uma solução de acetato de zircónio, 4,3 g (1,5 mol %) de acetato de sódio e quantidades variadas de brometo de sódio. Encheu-se o reactor com azoto, levou-se a pressão até 1900 kPa e aqueceu-se a cerca de 160°C. Introduziu-se então ar no reactor, através de um tubo que mergulhava na mistura. No princípio, a concentração em oxigénio no gás de saída era maior do que zero mas inferior a 1 por cento. Agitou-se a mistura reaccional durante todo o período reaccional. Passadas cerca de 3 horas, a concentração de oxigénio no gás efluente aumentou para um valor superior a 3 por cento. Parou-se a admissão de ar. Introduziu-se no reactor ar diluído com azoto, de modo a

que a concentração em oxigénio no gás efluente fosse de cerca de 5 por cento e aumentou-se a temperatura do reactor até cerca de 190°C. O caudal de ar diluído através do reactor foi mantido durante cerca de 1 a 3 horas. Determinou-se a presença de ácido cloroftálico, numa quantidade de 25 %, em peso, com base no peso total da mistura reaccional. Removeu-se a água formada durante a reacção bem como a maior parte do ácido acético, por destilação sob pressão atmosférica. Desidratou-se o ácido cloroftálico e removeram-se a água bem como o ácido acético residual aquecendo sob uma pressão reduzida, para se formar anidrido cloroftálico. Separou-se o anidrido cloroftálico do catalisador por destilação em vazio, a temperaturas de destilação de cerca de 170°C. Analisou-se o anidrido cloroftálico obtido por cromatografia em fase gasosa. Listam-se os resultados na Tabela 1.

Tabela 1

Exemplo	NaBr, mol %	Quantidade de cloroftalatos produzidos	
		% em peso	ppm
1*	1,0	0,57	5700
2*	0,29	0,25	2500
3*	0,14	0,01	100
4*	0,03	0,46	4600
5*	0,014	2,35	23500
* exemplos de comparação			

Tal como se pode ver pelos exemplos 1-5, consegue produzir-se anidrido cloroftálico com muito pequenas quantidades de cloroftalato, numa escala laboratorial, no entanto a quantidade de brometo necessária é superior a 0,05 mol %.

#### EXEMPLOS 6-10

À escala piloto, colocam-se 200 quilogramas (kg) de cloro-orto-xileno (uma mistura de 3-cloro-orto-xileno com 4-cloro-orto-xileno), 780 kg de ácido acético glacial, 3,5 kg (1,0 mol %) de tetrahidrato de acetato de cobalto, 1,75 kg (0,5 mol %) de tetrahidrato de acetato de manganês, 0,4 kg (0,05 mol %) de uma solução de acetato de zircónio, 1,75 g (1,5 mol %) de acetato de sódio e quantidades variadas de brometo de sódio. Variou-se a quantidade de brometo de sódio tal como se lista por exemplo na Tabela 2. Encheu-se o reactor com azoto, levou-se a sua pressão a 1900 Kpa e aqueceu-se até cerca de 160°C. Introduziu-se ar no reactor através de um tubo que borbulhava na mistura reaccional, a um caudal que aumentou gradualmente até 200 m<sup>3</sup>/h de ar normal. No princípio, a concentração em oxigénio no gás de saída era maior do que zero mas inferior a 1 por cento. Agitou-se a mistura reaccional durante todo o período reaccional. Passada cerca de 1 hora, aumentou-se a temperatura da mistura reaccional para 175°C. Passadas cerca de 3 horas, a concentração em oxigénio no gás efluente aumentou para valores superiores a 3 por cento. Parou-se a admissão de ar. Introduziu-se no reactor ar

diluído com azoto, de modo a que a concentração em oxigénio no gás efluente fosse de cerca de 5 por cento e aumentou-se a temperatura do reactor até cerca de 190°C. O caudal de ar diluído através do reactor foi mantido durante cerca de 1 a 3 horas. O peso final do conteúdo do reactor era consistente com um grau elevado de transformação do cloro-o-xileno, com base na absorção de 3 moles de O<sub>2</sub> para gerar o diácido e duas moles de água. Removeu-se a água formada durante a reacção bem como a maior parte do ácido acético, por destilação sob pressão atmosférica. Desidratou-se o ácido cloroftálico e removeram-se a água bem como o ácido acético residual aquecendo sob uma pressão reduzida, para se formar anidrido cloroftálico. Separou-se o anidrido cloroftálico do catalisador por destilação em vazio, a temperaturas de destilação de cerca de 170°C. Analisou-se o anidrido cloroftálico obtido por cromatografia em fase gasosa. Listam-se os resultados na Tabela 2.

Tabela 2

Exemplo	NaBr, mol %	Quantidade de cloroftalatos produzidos	
		% em peso	ppm
6*	1,02	5,4	54000
7*	0,14	0,24	2400
8*	0,10	0,12	1200
9	0,03	0,02	200
10	0,02	0,03	300
* exemplos de comparação			

Tal como se pode ver pelos exemplos precedentes, consegue produzir-se anidrido cloroftálico com muito pequenas quantidades de cloroftalato, em grande escala. A pureza global do ácido cloroftálico produzido nos Exemplos 9 e 10 foi superior a 98 %.

#### EXEMPLO 11

Num reactor à escala laboratorial colocaram-se 40 gramas (g) (284 milimoles (mmol)) de cloro-orto-xileno (uma mistura de cerca de 30 % de 3-cloro-orto-xileno com cerca de 70 % de 4-cloro-orto-xileno), 160 g de ácido acético glacial, 567 miligramas (mg) (0,8 mol %) de tetrahidrato de acetato de cobalto, 349 mg g (0,5 mol %) de tetrahidrato de acetato de manganês, 9,1 mg (0,06 mol %) de uma solução de acetato de zircónio e 91 mg de uma solução a 30 %, em peso, de ácido bromídrico em ácido acético. Encheu-se o reactor com azoto, levou-se a pressão até 1900 kPa e aqueceu-se a cerca de 160°C. Introduziu-se então ar no reactor, através de um tubo que mergulhava na mistura. No princípio, a concentração em oxigénio no gás de saída era maior do que zero mas inferior a 1 por cento. Agitou-se a mistura reaccional durante todo o período reaccional. Passadas cerca de 3 horas, a concentração de oxigénio no gás efluente aumentou para um valor superior a 3 por cento. Parou-se a admissão de ar. Introduziu-se no reactor ar diluído com azoto, de modo a que a concentração em oxigénio no gás efluente fosse de cerca de 5 por cento e aumentou-se a temperatura do reactor até cerca de 190°C. O caudal de ar

diluído através do reactor foi mantido durante cerca de 1 a 3 horas. Analisou-se a mistura reaccional por cromatografia líquida (LC), e determinou-se que a formação do ácido cloroftálico se havia dado com rendimentos, e acompanhada de teores de impureza, que eram semelhantes aos observados no Exemplo 2.

Utilizando o método de manufactura de ácido haloftálico e de anidrido haloftálico que se descrevem neste documento, a síntese de ácido haloftálico e de anidrido haloftálico com rendimento e com grau de pureza elevados é possível em grande escala partindo de centenas de quilogramas de halo-orto-xileno, por oxidação em fase líquida, na presença de entre cerca de 0,25 e cerca de 2 mol % de uma fonte de cobalto, de entre cerca de 0,1 e cerca de 1 mol % de uma fonte de manganês, de entre cerca de 0,01 e cerca de 0,1 mol % de uma fonte de um metal seleccionado de entre zircónio, háfnio e as suas misturas, e de entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1 mol % de uma fonte brometo. Os postulantes estabeleceram que as oxidações em fase líquida, em grande escala, partindo de halo-orto-xileno, a quantidade de brometo pode ter um impacto significativo sobre a quantidade de impurezas presentes no produto final. A utilização de percentagens molares decrescentes de brometo resulta em ácido ou em anidrido haloftálico com um menor teor em impurezas tais como os haloftalatos. Embora as razões de ser deste fenómeno não sejam claramente entendidas, crê-se que a utilização de teores ainda inferiores de brometo, percentagens molares

inferiores a cerca de 0,02, possa ser útil para se produzir ácido ou anidrido haloftálico em oxidações em estado líquido a escalas ainda superiores do que aquelas em que se parte de milhares de quilogramas de halo-orto-xileno.

Lisboa, 9 de Janeiro de 2008

### REIVINDICAÇÕES

1. Um método para o fabrico de um ácido haloftálico que inclua:

formar-se uma mistura reaccional contendo:

uma mistura de entre cerca de 7 e cerca de 3 partes, em peso, de ácido acético, e 1 parte, em peso, de um halo-orto-xileno,

entre cerca de 0,25 e cerca de 2 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de cobalto,

entre cerca de 0,1 e cerca de 1 mole por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de manganês,

entre cerca de 0,01 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de um metal seleccionado de entre zircónio, háfnio e as suas misturas,

entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1 moles por cento, com base no halo-orto-xileno, de uma fonte de brometo;

manter-se a mistura reaccional a uma pressão

de pelo menos cerca de 1600 Kpa e a uma temperatura de entre cerca de 130°C e cerca de 200°C;

introduzir-se um gás contendo oxigénio molecular na mistura reaccional a uma taxa de pelo menos cerca de 0,5 m<sup>3</sup> à PTN de gás/hora por quilograma (kg) de halo-orto-xileno durante um período de tempo suficiente para proporcionar pelo menos cerca de 90 por cento de conversão do halo-orto-xileno em ácido haloftálico.

2. O método da Reivindicação 1 no qual a introdução de um gás contendo oxigénio molecular na mistura reaccional referida provoca a saída de um gás contendo oxigénio, e a concentração de oxigénio no gás de saída referido como contendo oxigénio seja inferior a cerca de um por cento em volume do referido gás de saída, e que inclua manter-se a introdução do referido gás contendo oxigénio molecular até que a concentração em oxigénio no gás de saída exceda cerca de 3 por cento em volume do referido gás de saída, e em modificar-se a composição do referido gás contendo oxigénio molecular de modo a manter-se a concentração em oxigénio no referido gás de saída a uma valor inferior a cerca de 5 por cento em volume do gás de saída referido, e manter-se a introdução do gás modificado contendo oxigénio molecular durante um período de tempo suficiente para proporcionar pelo menos uma transformação de pelo menos 90 por cento do halo-orto-xileno referido em ácido haloftálico.

3. Um método para o fabrico de um anidrido haloftálico que inclua formar-se um ácido haloftálico de acordo com o método das Reivindicações 1 ou 2;

remover-se por destilação o ácido acético referido bem como qualquer água formada em resultado da reacção; e

desidratar-se o ácido haloftálico referido para se formar um anidrido haloftálico.

4. O método de qualquer uma das reivindicações anteriores em que o ácido haloftálico referido inclua menos do que 600 partes por milhão (ppm) de haloftalato.

5. O método de qualquer uma das reivindicações anteriores em que o gás que contém oxigénio molecular apresente uma concentração em oxigénio superior ou igual a cerca de 6 % de oxigénio.

6. O método de qualquer uma das reivindicações anteriores em que o gás que contém o oxigénio molecular seja ar.

7. O método de qualquer uma das reivindicações anteriores em que o a fonte de cobalto, a fonte de manganês, a fonte de zircónio ou de háfnio e a fonte de brometo, sejam solúveis em ácido acético.

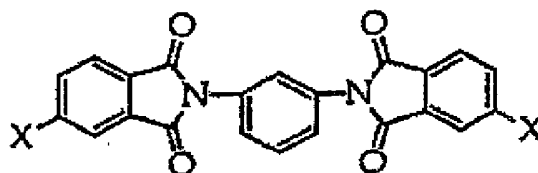
8. O método da Reivindicação 7, em que a fonte de cobalto incluía acetato de cobalto, naftenato de cobalto, sulfato de cobalto, acetilacetato de cobalto, benzoílacetonato de cobalto, brometo de cobalto, carbonato de cobalto, cloreto de cobalto, fluoreto de cobalto, nitrato de cobalto, estearato de cobalto, ou um hidrato de qualquer um dos compostos de cobalto precedentes; a fonte de manganês incluía acetato de manganês, sulfato de manganês, acetilacetato de manganês, brometo de manganês, carbonato de manganês, cloreto de manganês, fluoreto de manganês, nitrato de manganês, estearato de manganês, ou um hidrato de qualquer um dos compostos de manganês precedentes; a fonte de zircônio incluía acetato de zircônio, sulfato de zircônio, citrato de zircônio, fluoreto de zircônio, hidróxido de zircônio, alcóxido de zircônio, cloreto de zircônio, brometo de zircônio, acetilacetato de zircônio, ou um hidrato de qualquer um dos compostos de zircônio precedentes; a fonte de háfnio incluía cloreto de háfnio, brometo de háfnio, fluoreto de háfnio, iodeto de háfnio, nitreto háfnio, de sulfato de háfnio, triflato de háfnio, nitrato de háfnio, alcóxido de háfnio, acetilacetato de háfnio, ou um hidrato de qualquer um dos compostos de háfnio precedentes; e a fonte de brometo incluía bromo, ácido bromídrico, um sal metálico de ácido bromídrico ou um brometo orgânico.

9. O método de qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a quantidade da fonte de cobalto seja de entre cerca de 0,5 e cerca de 1,2 moles por cento, a

quantidade da fonte de manganês seja de entre cerca de 0,3 e cerca de 0,6 moles por cento, a quantidade da fonte de zircônio ou de háfnio seja de entre cerca de 0,03 e cerca de 0,06 moles por cento, e em que a quantidade da fonte de brometo seja inferior ou igual a cerca de 0,04 moles por cento, com base no halo-orto-xileno referido.

10. Um método para o fabrico de poliésterimida que inclua formar-se anidrido monohaloftálico pelo método das reivindicações 3 a 9;

fazer-se reagir o anidrido monohaloftálico referido com 1,3-diaminobenzeno para se formar a bis(haloftalimida) (II)



(II)

em que X seja um halogéneo; e

fazer-se reagir a bis(haloftalimida) (II) com um sal de metal alcalino de um hidrocarboneto aromático substituído com dois grupos hidroxilo que apresenta a fórmula (IV)



em que  $A^2$  seja um grupo divalente proveniente de um hidrocarboneto aromático para se formar a poliésterimida.

Lisboa, 9 de Janeiro de 2008