República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0613293-6 A2**

BRPI0613293A2

(22) Data de Depósito: 12/07/2006
(43) Data da Publicação: 28/12/2010
(RPI 2086)

(51) Int.Cl.:
C07C 51/60
C07C 65/03
C07C 65/11
C08G 63/60

(54) Título: **MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO, PRECIPITADO E COMPOSIÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO PURIFICADO**

(30) Prioridade Unionista: 13/07/2005 US 11/180,241

(73) Titular(es): E.I. Du Pont de Nemours And Company

(72) Inventor(es): Kiu-Seung Lee

(74) Procurador(es): Cristiane Araújo Rodrigues

(86) Pedido Internacional: PCT US2006026873 de 12/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/008888de 18/01/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO, PRECIPITADO E COMPOSIÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI HIDRÓXI AROMÁTICO PURIFICADO. A presente invenção se refere a um método de fabricação de dihaíeto diácido di-hidrôxi aromático que compreende a formação de solução de diácido di-hidráxi aromático em solvente, contato da solução de diácido di-hidrôxi aromático com agente halogenante; aquecimento da solução sob atmosfera inerte para converter 50 e 100% do diácido di-hidrôxi aromático em dihaleto diácido di-hidrôxi aromático, em que o tempo necessário para a conversão é de menos de quatro horas, e remoção de pelo menos parte do solvente.

"MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO, PRECIPITADO E COMPOSIÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO PURIFICADO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a método de sintetização de dihaletos diácidos di-hidróxi aromáticos e precipitados fabricados por meio desse método.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A conversão de diácidos di-hidróxi aromáticos em dihaletos diácidos di-hidróxi aromáticos isoláveis necessita do uso de solvente no estado da técnica. Caso contrário, o grupo hidroxila sobre o anel aromático permitiria a autopolimerização do composto.

A Patente Americana nº 3.515.695 descreve o uso de éter alifático como meio de reação para preparar cloreto de 2,5-di-hidroxitereftaloíla do seu ácido dicarboxílico. Diácidos di-hidróxi aromáticos, entretanto, possuem solubilidade limitada em éteres alifáticos e necessitam de extensos períodos de aquecimento para atingir conversão no dihaleto diácido di-hidróxi.

A Patente Americana nº 3.515.695 descreve aquecimento por 24 horas para atingir conversão de ácido 2,5-di-hidroxitereftálico em cloreto de 2,5-di-hidroxitereftaloíla.

Existe a necessidade de um novo método de síntese de haletos diácidos di-hidróxi aromáticos e precipitados.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a método de fabricação de dihaleto diácido di-hidróxi aromático que compreende as etapas de:

(a) formação de solução de diácido di-hidróxi aromático em solvente com a ressalva de que o dihaleto diácido di-hidróxi aromático formado na etapa (c) é solúvel no solvente;

(b) contato da solução de diácido di-hidróxi aromático com agente halogenante;

(c) aquecimento da solução sob atmosfera inerte para converter de 50 a 100% em peso do diácido di-hidróxi aromático em dihaleto diácido di-hidróxi aromático, em que o tempo necessário para a conversão é de menos de quatro horas; e

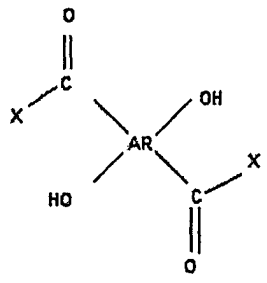
(d) remoção de pelo menos parte do solvente.

Mediante remoção de pelo menos parte do solvente, forma-se precipitado que compreende 75 a 99% em peso de dihaleto diácido di-hidróxi aromático e 1 a 25% em peso de solvente, com base no peso destes dois componentes.

A presente invenção também se refere a uma composição de dihaleto diácido di-hidróxi aromático purificado que contém de 1 a 25% em peso de solvente quando armazenada a cerca de 25°c sob atmosfera de nitrogênio por 168 horas resultando em menos de 1% de autopolimerização do dihaleto diácido di-hidróxi aromático.

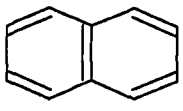
DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O dihaleto diácido di-hidróxi aromático resultante das etapas do método (a), (b), (c) e (d) detalhadas na Descrição Resumida da Invenção possui a estrutura:

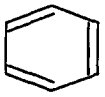


(a)

em que AR representa um sistema de anéis aromáticos inteiro. Preferencialmente, AR é grupo naftalênico ou, de maior preferência, benzóico exibido pelas estruturas (b) e (c), respectivamente.



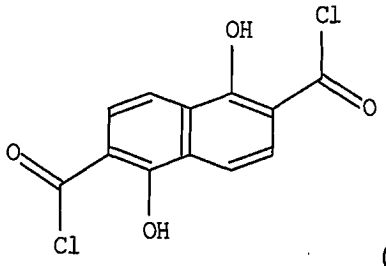
(b)



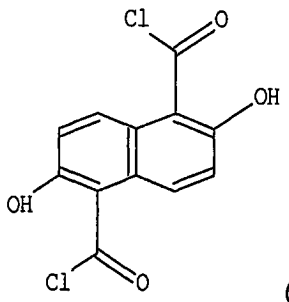
(c)

Preferencialmente, grupos de haleto de ácido carboxílico (-CXO) são orto para grupo hidroxila (-OH). Cada X pode ser independentemente flúor, cloro, bromo ou iodo. Preferencialmente, cada X é independentemente cloro ou bromo.

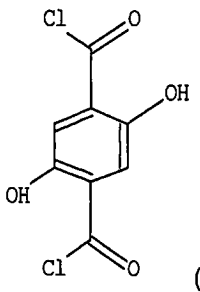
Dihaletos diácidos di-hidróxi aromáticos preferidos são (di)cloreto de 1,5-di-hidróxi-2,6-naftaloíla, (di)cloreto de 2,6-di-hidróxi-1,5-naftaloíla ou (di)cloreto de 2,5-di-hidroxitereftaloíla ou suas misturas, que são exibidos abaixo pelas estruturas (d) a (f), respectivamente. O dihaleto diácido di-hidróxi aromático que é de maior preferência é o (di)cloreto de 2,5-di-hidroxitereftaloíla.



(d)

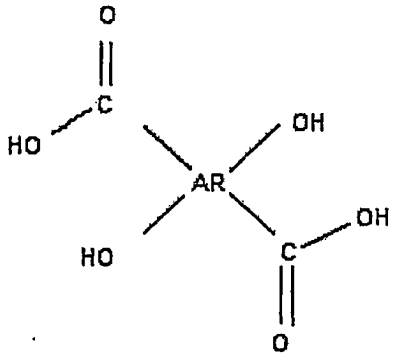


(e)



(f)

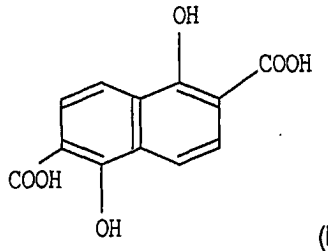
A etapa (a) do método de acordo com a presente invenção compreende a formação da solução de diácido di-hidróxi aromático em solvente. O diácido di-hidróxi aromático possui a estrutura:



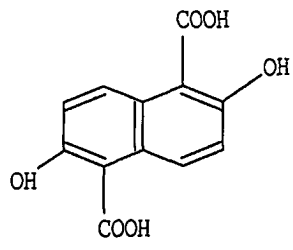
(g)

em que AR é conforme definido anteriormente e os grupos ácido carboxílico são preferencialmente orto para grupo hidroxila distinto cada um. Preferencialmente, AR é grupo naftalênico ou benzóico, em que o grupo benzóico é o sistema de anéis aromáticos de maior preferência.

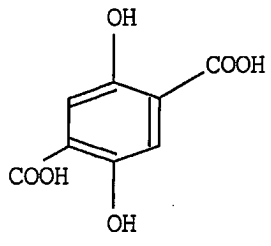
Os diácidos di-hidróxi aromáticos preferidos são ácido 1,5-di-hidróxi-2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,6-di-hidróxi-1,5-naftaleno dicarboxílico ou ácido 2,5-di-hidroxitereftálico, que são exibidos abaixo como estruturas (h) a (j). O diácido di-hidróxi aromático benzóico de maior preferência é ácido 2,5-di-hidroxitereftálico.



(h)



(i)



(j)

Solventes apropriados para a etapa (a) do método incluem éter cíclico, tetrahidrofurano, tetrahidropirano e suas misturas. Prefere-se éter cíclico. O diácido di-hidróxi é tipicamente adicionado ao solvente com agitação mecânica sob atmosfera inerte substancialmente não reativa com o solvente, diácido di-hidróxi aromático ou outros reagentes. Atmosferas inertes apropriadas incluem, mas sem limitar-se a nitrogênio, hélio e gases nobres.

Preferencialmente, a concentração da solução de diácido di-hidróxi encontra-se na faixa de 0,05 a 1 mol de diácido por litro de solução. De maior preferência, a concentração da solução de diácido di-hidróxi resultante encontra-se na faixa de cerca de 0,1 a 0,5 mol de diácido por litro de solução. A adição do diácido di-hidróxi pode ser realizada sob temperatura em que o solvente é líquido. Na maior parte dos casos, a temperatura encontra-se na faixa de -5 a 65°C.

A etapa (b) do método compreende o contato da solução de diácido di-hidróxi aromático com agente halogenante. A expressão "agente halogenante" indica material que reage com o diácido di-hidróxi aromático para converter o diácido di-hidróxi aromático no dihaleto diácido di-hidróxi aromático. Agentes halogenantes típicos incluem, mas sem limitar-se a cloreto de tionila, brometo de tionila, fosgene, cloro, bromo e suas misturas. O agente halogenante preferido é cloreto de tionila.

O agente halogenante pode ser adicionado à solução do diácido di-hidróxi sob atmosfera inerte. O agente halogenante pode ser opcionalmente dissolvido em solvente antes da adição à solução de diácido di-hidróxi. Preferencialmente, o solvente opcional é o mesmo solvente utilizado na etapa

de formação. Caso solvente opcional para o agente halogenante seja utilizado, o solvente desejavelmente não deverá tornar o diácido di-hidróxi ou dihaleto diácido di-hidróxi insolúvel nos solventes combinados.

Os agentes halogenantes e dihaletos diácidos di-hidróxi são compostos altamente reativos e sua exposição à água pode causar a ocorrência de reações indesejáveis. Eles podem ser reagidos, portanto, em ambiente para minimizar exposição à umidade. Caso o agente halogenante seja líquido, por exemplo, o líquido pode ser adicionado à solução de diácido aromático sob atmosfera inerte seca tal como gás nitrogênio. Caso o agente halogenante seja gás, ele pode entrar em contato com a solução de diácido aromático sob atmosfera substancialmente inerte e de baixa umidade para evitar reações indesejadas. Preferencialmente, o agente halogenante é líquido. Preferencialmente, o agente halogenante está presente em excesso estequiométrico com base na quantidade necessária para converter 100% do diácido di-hidróxi aromático em dihaleto diácido di-hidróxi aromático.

A etapa (c) do método compreende o aquecimento da solução da etapa (b) sob atmosfera inerte para converter 50 a 100% do diácido di-hidróxi aromático em dihaleto diácido di-hidróxi aromático. O tempo necessário para conversão do diácido di-hidróxi aromático no dihaleto diácido di-hidróxi aromático é de menos de quatro horas, preferencialmente menos de duas horas e, de maior preferência, menos de uma hora. Acredita-se que tempo de reação de pelo menos três minutos seja necessário em muitos casos. A solução pode ser aquecida até temperatura perto do ponto de ebulição do solvente, enquanto a solução é agitada mecanicamente.

A etapa (d) do método é a remoção de pelo menos uma parte do solvente a partir da mistura de reação. A mistura de reação pode ser aquecida sob pressão reduzida para remover o solvente por meio de evaporação. Preferencialmente, a remoção do solvente é realizada sob atmosfera inerte tal

como nitrogênio para limitar a capacidade de autopolimerização do dihaleto diácido di-hidróxi aromático.

A etapa (d) na remoção do solvente, no todo ou em parte, resulta na formação de precipitado que inclui o dihaleto diácido di-hidróxi aromático bem como os compostos indesejados no dihaleto d iácido di-hidróxi aromático. Os compostos indesejados podem incluir, mas sem limitar-se a diácido di-hidróxi aromático não halogenado e monoaleto diácido di-hidróxi aromático mono-halogenado, agente halogenante e subproduto de agente halogenante reagido.

Forma mais purificada do dihaleto diácido di-hidróxi aromático pode ser obtido por meio de dissolução preferencial do dihaleto em solvente adicional. O solvente é selecionado, de tal forma que pelo menos uma parte dos materiais indesejados resultantes da etapa (c) não se dissolva. A temperatura é preferencialmente mantida sob temperatura abaixo da qual o dihaleto diácido di-hidróxi aromático se autopolimerizará. Na maior parte dos casos, a temperatura é mantida na faixa de 25 a 65°C. Preferencialmente, esta temperatura é de menos de cerca de 60°C. Compostos indesejados insolúveis podem ser removidos em seguida, por exemplo, por meio de filtragem. Compostos indesejados solúveis podem ser removidos em seguida, por exemplo, por meio de recristalização. Solventes típicos incluem, mas sem limitar-se a hidrocarbonetos alifáticos. Preferencialmente, o solvente inclui hexanos, heptanos ou suas misturas. De maior preferência, o solvente contém hexano.

O dihaleto diácido di-hidróxi pode ser recuperado do solvente por meio de métodos tais como recristalização, evaporação do solvente ou destilação fracional. Preferencialmente, a solução de dihaleto diácido di-hidróxi aromático no solvente é resfriada para causar a precipitação do dihaleto diácido di-hidróxi aromático. Recipiente que contém a solução é tipicamente resfriado em banho de água e gelo. O precipitado de dihaleto diácido di-hidróxi aromático pode ser isolado em seguida, por exemplo, por meio de filtragem.

Precipitado resultante da etapa (d) do método ou da etapa adicional pode conter de 75 a 99% em peso de dihaleto diácido di-hidróxi aromático e de 1 a 25% em peso de solvente com base no peso total do solvente e dihaleto diácido aromático.

Os inventores revelaram que se, durante a purificação, quantidade residual de segundo solvente é mantida em permanência no sólido isolado de dihaleto diácido di-hidróxi aromático, qualquer autopolimerização quando armazenado a 25°C sob nitrogênio é substancialmente reduzida ou eliminada. Tipicamente, a autopolimerização é de menos de 1% molar do dihaleto diácido di-hidróxi aromático por semana. Preferencialmente, a autopolimerização é de menos de 1% molar do dihaleto diácido di-hidróxi aromático por mês. Na maior parte dos casos, a concentração de segundo solvente residual encontra-se em faixa de 1 a 25% em peso do peso total de material recuperado. Preferencialmente, a quantidade de segundo solvente residual encontra-se na faixa de 15 a 25% em peso do peso total de material recuperado. Dihaletos diácidos di-hidróxi produzidos e isolados desta forma permitem maior vida útil.

Os dihaletos diácidos di-hidróxi produzidos por meio da presente invenção são úteis como intermediários químicos nas áreas de química agrícola, medicinal e de polímeros.

Nos exemplos a seguir, todas as partes e percentuais são em peso e os graus centígrados, a menos que indicado em contrário.

EXEMPLO

Formou-se solução por meio de dissolução de 25,0 gramas (0,126 mol) de ácido 2,5-di-hidroxitereftálico em solvente de 1250 ml de tetrahidrofurano anidro à temperatura ambiente. A esta solução, adicionou-se 45 gramas (0,378 mol) de agente halogenante, cloreto de tionila. A mistura foi aquecida até refluxo utilizando manta de aquecimento (65 °C) por duas horas

sob atmosfera de nitrogênio. O tetrahidrofurano foi removido sob pressão reduzida para formar precipitado.

Ao precipitado, adicionou-se 1500 ml de hexano anidro. A mistura resultante foi aquecida a 60 °C por uma hora sob atmosfera de nitrogênio e filtrada para remover materiais indesejados insolúveis. A solução de hexano foi mantida em resfriamento em seguida à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi resfriada em banho de água e gelo. Precipitado foi recolhido por meio de filtragem e colocado em dissecador a vácuo à temperatura ambiente sob pressão reduzida por quinze horas.

O precipitado foi colocado em seguida em forno a vácuo, que havia sido purgado com nitrogênio e o precipitado seco sob pressão reduzida. A temperatura do forno foi mantida a 60 °C por dezesseis horas. Produto sólido laranja/amarelo resultou da etapa de secagem.

O sólido laranja/amarelo foi analisado por meio de NMR e concluiu-se que contém 77,5% em peso de dicloreto de 2,5-di-hidróxi-tereftaloíla e 22,5% em peso de hexanos.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) formação de solução de diácido di-hidróxi aromático em solvente, com a ressalva de que o dihaleto diácido di-hidróxi aromático formado na etapa (c) é solúvel no solvente;

(b) contato da solução de diácido di-hidróxi aromático com agente halogenante;

(c) aquecimento da solução sob atmosfera inerte para conversão de 50 a 100% em peso do diácido di-hidróxi aromático em dihaleto diácido di-hidróxi aromático em que o tempo necessário para a conversão é de menos de quatro horas; e

(d) remoção de pelo menos parte do solvente.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o diácido di-hidróxi aromático é selecionado a partir do grupo que consiste de ácido 2,5-di-hidroxitereftálico, ácido 1,5-di-hidróxi-2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,6-di-hidróxi-1,5-naftaleno dicarboxílico e suas misturas.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente compreende éter cíclico.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o solvente compreende tetrahidrofurano, tetrahidropirano ou suas misturas.

5. MÉTODO, de acordo a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente halogenante é selecionado a partir do grupo que consiste de cloreto de tionila, brometo de tionila, fosgene, cloro, bromo e suas misturas.

6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente halogenante está presente em excesso estequiométrico com base na quantidade necessária para converter 100% do

diácido aromático em dihaleto diácido di-hidróxi aromático.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa adicional de mistura do aromático:

(e) combinação de dihaleto diácido di-hidróxi resultante da etapa (c) com solvente adicional para o dihaleto que não dissolve pelo menos uma parte dos componentes restantes; e

(f) recuperação de dihaleto diácido di-hidróxi do solvente da etapa (e).

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o dihaleto diácido di-hidróxi é recuperado na forma de sólido da solução de solvente da etapa (e).

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o solvente da etapa (e) é selecionado a partir do grupo que consiste de hexano, heptano e suas misturas.

10. PRECIPITADO, caracterizado pelo fato de que compreende de 75 a 99% em peso de dihaleto diácido di-hidróxi aromático e 1 a 25% em peso de solvente para o dihaleto diácido di-hidróxi aromático com base no peso de dihaleto diácido aromático e solvente.

11. COMPOSIÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO PURIFICADO, caracterizada pelo fato de que contém de 1 a 25% em peso de solvente quando armazenada a cerca de 25°C sob atmosfera de nitrogênio por 168 horas resulta em menos de 1% de autopolimerização do dihaleto diácido di-hidróxi aromático.

PI0613293-6

RESUMO

"MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO, PRECIPITADO E COMPOSIÇÃO DE DIHALETO DIÁCIDO DI-HIDRÓXI AROMÁTICO PURIFICADO"

A presente invenção se refere a um método de fabricação de dihaleto diácido di-hidróxi aromático que compreende a formação de solução de diácido di-hidróxi aromático em solvente, contato da solução de diácido di-hidróxi aromático com agente halogenante; aquecimento da solução sob atmosfera inerte para converter 50 e 100% do diácido di-hidróxi aromático em dihaleto diácido di-hidróxi aromático, em que o tempo necessário para a conversão é de menos de quatro horas, e remoção de pelo menos parte do solvente.