



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 564**

51 Int. Cl.:
C07C 51/265 (2006.01)
C07C 51/56 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03711524 .3**
86 Fecha de presentación : **11.03.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1490318**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2004**

54 Título: **Oxidación en fase líquida de otro-xilenos halogenados.**

30 Prioridad: **22.03.2002 US 63113**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Colborn, Robert, Edgar;**
Hall, David, Bruce;
Koch, Peter y
Oeckel, Gerald

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Oxidación en fase líquida de orto-xilenos halogenados.

5 La presente invención se refiere a la oxidación en fase líquida de compuestos alquil aromáticos sustituidos con halógeno. En particular, la invención se refiere a la oxidación en fase líquida de mono-halo-orto-xileno, en lo sucesivo denominado halo-orto-xileno, para producir ácido monohaloftálico que puede deshidratarse para producir anhídrido monohaloftálico, denominado en lo sucesivo anhídrido haloftálico.

10 La oxidación en fase líquida se ha utilizado desde hace tiempo para producir ácidos dicarboxílicos a partir de dialquibencenos. Ha sido de particular interés la oxidación de dimetil benceno (xileno) a ácido ftálico, especialmente la oxidación de para-xileno a ácido tereftálico, que se utiliza en la producción de tereftalato de polibutileno. La oxidación en fase líquida del xileno a ácido ftálico requiere la utilización de un catalizador, típicamente un sistema catalítico cobalto/manganeso/bromo, y se lleva a cabo generalmente en un disolvente de ácido carboxílico tal como el
15 ácido acético. El sistema catalítico puede aumentarse mediante la utilización de un cocatalizador tal como circonio, hafnio o cerio. El ácido ftálico es un sólido fácilmente aislable, que puede ser filtrado de la mezcla de reacción.

La oxidación en fase líquida, utilizando un sistema catalítico de cobalto/manganeso/bromo y un disolvente ácido carboxílico, se ha aplicado también al xileno halogenado con algún éxito. Véase Ukr. Khim. Hu. 1984, 50(6), 644-647 y *Chem. Abs., American Chemical Society*, Columbus, US, vol. 101, n° 25, 230079r. La oxidación del xileno halogenado es más difícil que la oxidación del xileno debido a la presencia de un halógeno que es un sustituyente que desprende electrones, en el anillo del benceno. La dificultad mayor en la oxidación produce una selectividad de reacción inferior y una cantidad mayor de oxidación parcial y productos secundarios que la que se observa en la oxidación en fase líquida del xileno en condiciones similares. Además, el ácido ftálico halogenado es difícil de separar
25 de la oxidación parcial y de los productos secundarios, incluso por destilación. Por lo tanto es evidente que para que un procedimiento de oxidación en fase líquida del xileno halogenado tenga éxito comercialmente el rendimiento de la reacción y la selectividad de la reacción deben ser muy elevados. Óptimamente, para un procedimiento comercial útil, la selectividad de la reacción debería ser suficientemente elevada para que produzca solamente cantidades insignificantes de oxidación parcial y productos secundarios eliminando de este modo la necesidad de aislamiento del ácido haloftálico.
30

Sumario de la invención

Un procedimiento para la preparación de ácido haloftálico comprende formar una mezcla de reacción que comprende una mezcla de aproximadamente 7 a aproximadamente 3 partes en peso de ácido acético a 1 parte en peso de un halo-orto-xileno, aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de cobalto, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 mol por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de manganeso, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 mol por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de un metal seleccionado de entre circonio, hafnio y mezclas de los mismos y aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno de una fuente de bromuro, manteniendo la mezcla de reacción a una presión de por lo menos aproximadamente 1.600 kilopascales (Kpa) y a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 200°C; introduciendo un gas que contiene oxígeno molecular a la mezcla de reacción a un caudal de por lo menos aproximadamente 0,5 m³ normales de gas/hora por kilogramo (kg) de halo-orto-xileno en la mezcla de reacción durante un tiempo suficiente para proporcionar por lo
45 menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión del halo-orto-xileno en ácido haloftálico.

En otra forma de realización, un procedimiento para la preparación de ácido haloftálico comprende formar una mezcla de reacción que comprende una mezcla de aproximadamente 7 a aproximadamente 3 partes en peso de ácido acético a 1 parte en peso de un halo-orto-xileno, aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de cobalto, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 mol por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de manganeso, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 mol por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno, de una fuente de un metal seleccionado de entre circonio, hafnio y mezclas de los mismos y aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno de una fuente de bromuro, manteniendo dicha mezcla de reacción a una presión de por lo menos aproximadamente 1.600 Kpa y a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 200°C; introduciendo un gas que contiene oxígeno molecular a la mezcla de reacción a un caudal de por lo menos aproximadamente 0,5 m³ normales de gas/kg de halo-orto-xileno durante un tiempo suficiente para proporcionar por lo menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión del halo-orto-xileno en ácido haloftálico con menos de aproximadamente 600 partes por millón (ppm) de haloftalida; eliminando el ácido acético y algo de agua formados como resultado de la reacción
60 por destilación; y deshidratando el ácido haloftálico para formar anhídrido haloftálico.

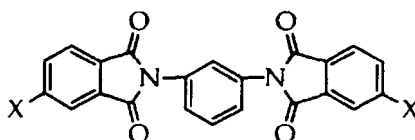
En otro aspecto, el procedimiento para la preparación de ácido haloftálico comprende formar una mezcla de reacción que comprende una mezcla de aproximadamente 7 a aproximadamente 3 partes en peso de ácido acético a 1 parte en peso de un halo-orto-xileno, aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de cobalto, aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de manganeso, aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,06 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno, de una fuente de un metal seleccionado de entre circonio, hafnio y mezclas de los mismos y menos de aproximadamente 0,04 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno de una fuente

ES 2 295 564 T3

de bromuro, manteniendo la mezcla de reacción a una presión de por lo menos aproximadamente 1.600 Kpa y a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 200°C; introduciendo un gas que contiene oxígeno molecular a la mezcla de reacción a un caudal de por lo menos aproximadamente 0,5 m³ normales de gas/kg de halo-orto-xileno durante un tiempo suficiente para proporcionar por lo menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión del halo-orto-xileno en ácido haloftálico.

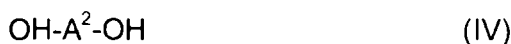
En otro aspecto, un procedimiento para la preparación de anhídrido haloftálico comprende formar una mezcla de reacción que comprende una mezcla de aproximadamente 7 a aproximadamente 3 partes en peso de ácido acético a 1 parte en peso de un halo-orto-xileno, aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de acetato de cobalto o acetato de cobalto hidratado, aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de acetato de manganeso o acetato de manganeso hidratado, aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,06 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno, de acetato de circonio o acetato de circonio hidratado, menos de aproximadamente 0,04 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno de bromuro sódico; manteniendo dicha mezcla de reacción a una presión de por lo menos aproximadamente 1.600 Kpa y a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 200°C; introduciendo un gas que contiene oxígeno molecular a la mezcla de reacción a un caudal de por lo menos aproximadamente 0,5 m³ normales de gas/kg de halo-orto-xileno en la mezcla de reacción durante un tiempo suficiente para proporcionar por lo menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión de dicho halo-orto-xileno en ácido haloftálico; eliminando el ácido acético y algo de agua formados como resultado de la reacción por destilación; y separando el agua del ácido acético y reciclando el ácido acético; y deshidratando el ácido haloftálico para formar anhídrido haloftálico.

En otra forma de realización, un procedimiento para la preparación de polieterimida comprende formar una mezcla de reacción que comprende una mezcla de aproximadamente 7 a aproximadamente 3 partes en peso de ácido acético a 1 parte en peso de un halo-orto-xileno, aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de cobalto, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 mol por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de manganeso, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno, de una fuente de un metal seleccionado de entre circonio, hafnio y mezclas de los mismos, aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno de una fuente de bromuro; manteniendo dicha mezcla de reacción a una presión de por lo menos aproximadamente 1.600 Kpa y a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 200°C; introduciendo un gas que contiene oxígeno molecular a la mezcla de reacción a un caudal de por lo menos aproximadamente 0,5 m³ normales de gas/kg de halo-orto-xileno en la mezcla de reacción durante un tiempo suficiente para proporcionar por lo menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión de dicho halo-orto-xileno en ácido haloftálico con menos de aproximadamente 600 partes por millón (ppm) de haloftalida; eliminando el ácido acético y algo de agua formados como resultado de la reacción por destilación; y separando el agua del ácido acético y reciclando el ácido acético; deshidratando el ácido haloftálico para formar anhídrido haloftálico; haciendo reaccionar el anhídrido haloftálico con 1,3-diaminobenceno para formar bis(haloftalimida) (II)



(II)

en la que X es un halógeno; y haciendo reaccionar la bis(haloftalimida) (II) con una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi que presenta la fórmula (IV).



en la que A² es un radical hidrocarburo aromático divalente para formar la polieterimida.

Descripción detallada

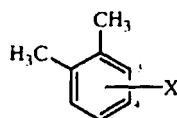
Un procedimiento para la preparación de ácido haloftálico comprende formar una mezcla de reacción que comprende una mezcla de aproximadamente 7 a aproximadamente 3 partes en peso de ácido acético a 1 parte en peso de halo-orto-xileno, aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de cobalto, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 mol por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de manganeso, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno, de una fuente de un metal seleccionado de entre circonio, hafnio y mezclas de los mismos, aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno de una fuente de bromuro. La mezcla de reacción se mantiene a una presión de por lo menos aproximadamente 1.600 Kpa y a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 200°C. Se introduce un gas que contiene oxígeno mole-

ES 2 295 564 T3

cular a la mezcla de reacción a un caudal de por lo menos aproximadamente 0,5 m³ normales de gas/kg de halo-orto-xileno en la mezcla de reacción durante un tiempo suficiente para proporcionar por lo menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión de dicho halo-orto-xileno en ácido haloftálico. La introducción del gas que contiene oxígeno molecular crea un gas residual que contiene oxígeno, que preferentemente tiene una concentración de oxígeno inferior a aproximadamente 3 por ciento en volumen del gas residual.

Utilizando el procedimiento para la preparación de ácido y anhídrido haloftálico descrito en la presente memoria, la síntesis de alto rendimiento de ácido y anhídrido haloftálico de gran pureza es posible a una escala que emplea centenares de kilogramos de halo-orto-xileno por oxidación en fase líquida en presencia de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2 moles por ciento (moles%) de una fuente de cobalto, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 moles% de una fuente de manganeso, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 moles% de una fuente de un metal seleccionado de entre circonio, hafnio y mezclas de los mismos, y aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1 moles% de una fuente de bromuro. Los solicitantes han descubierto que en las oxidaciones en fase líquida a gran escala que emplean halo-orto-xileno la cantidad de bromuro puede tener un impacto significativo en la cantidad de impurezas presentes en el producto final. La utilización de porcentajes molares decrecientes de bromuro dan como resultado un producto, ya sea ácido o anhídrido haloftálico, con un nivel decreciente de impurezas tal como haloftalida. Aunque las razones de este fenómeno no se comprenden con claridad se contempla que incluso cantidades menores de bromuro, porcentajes molares inferiores a aproximadamente 0,02, pueden ser útiles para producir ácido o anhídrido haloftálico de gran pureza en oxidaciones en fase líquida a escala aún mayor tales como las que emplean miles de kilogramos de halo-orto-xileno.

El halo-orto-xileno adecuado para su utilización en la oxidación presenta la estructura (IV)



(IV)

en la que X es un halógeno. Preferentemente X es cloro. El sustituyente halógeno puede estar en la posición 3 (isómero 3) o en la posición 4 (isómero 4). El halo-orto-xileno utilizado en la oxidación en fase líquida puede ser también una mezcla del isómero 3 y del isómero 4.

La oxidación en fase líquida emplea preferentemente ácido acético como disolvente aunque pueden emplearse otros ácidos carboxílicos inferiores, como aprecia fácilmente cualquier experto en la materia. En general, puede emplearse el ácido acético con un contenido en agua de hasta aproximadamente 3 por ciento. Por lo general, el ácido acético está presente en una cantidad de 7 a 3 partes en peso a 1 parte en peso de halo-orto-xileno. Preferentemente el ácido acético está presente en una cantidad de 5 a 3 partes en peso a 1 parte en peso de halo-orto-xileno.

Los gases adecuados que contienen oxígeno molecular incluyen gases o combinaciones de gases que son una fuente de oxígeno molecular (O₂), por ejemplo, oxígeno al 100% y mezclas de oxígeno con gas inerte con una concentración suficiente de oxígeno para efectuar la oxidación. Las concentraciones de oxígeno suficientes por lo general son mayores o iguales a aproximadamente 6% de oxígeno, preferentemente superiores o iguales a aproximadamente 15%, más preferentemente superiores o iguales a aproximadamente 20%. Evidentemente pueden utilizarse también las mezclas con cantidades superiores o iguales a aproximadamente el 50% de oxígeno. Como apreciará cualquier experto en la materia, la concentración de oxígeno puede afectar la velocidad de la reacción. Un gas que contiene oxígeno molecular preferido es el aire.

Las fuentes útiles de cobalto, manganeso, bromo, circonio y hafnio son aquellas fuentes que son solubles en ácido acético. En cuanto a las fuentes de cobalto, manganeso, circonio o hafnio éstas incluyen los propios metales o cualquiera de sus sales, complejos o compuestos. Éstos incluyen, pero no se limitan a, acetatos, citratos, estearatos, naftenatos, acetilacetatos, benzoilacetatos, carbonatos, sulfatos, bromuros, cloruros, fluoruros, nitratos, hidróxidos, alcóxidos, nitratos, triflatos, hidratos de los anteriores y mezclas de los anteriores. Preferentemente el cobalto en la fuente de cobalto está en un estado de oxidación +2 ó +3. Preferentemente el manganeso en la fuente de manganeso está en un estado de oxidación +2 ó +3. Ejemplos de fuentes de bromuro incluyen, pero no se limitan a, bromo, bromuro de hidrógeno, una sal de bromuro metálico tal como bromuro sódico y bromuros orgánicos. Ejemplos de bromuros orgánicos incluyen tetrabromuroetano, bromuro de etilo, bromuro de etileno, bromoformo, bromuro de xililo, bromuro de xilileno y mezclas que comprenden por lo menos uno de los bromuros orgánicos.

El porcentaje de moles (moles%) de cobalto, manganeso, circonio, hafnio y bromo está basado en la cantidad de halo-orto-xileno presente al principio de la reacción. La fuente de cobalto está generalmente presente en cantidades de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2 moles%. Preferentemente la fuente de cobalto está presente en una cantidad inferior a aproximadamente 1,2 moles%. Además, es también preferible que la fuente de cobalto esté presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 0,5 moles%, y más preferentemente en una cantidad superior

o igual a aproximadamente 0,8 moles%. Es particularmente preferido que la cantidad de la fuente de cobalto sea aproximadamente 1 moles%.

La fuente de manganeso está presente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 moles%. Preferentemente la fuente de manganeso está presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 0,6 moles%. Además, también es preferible que la fuente de manganeso esté presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 0,3 moles%, más preferentemente superior o igual a aproximadamente 0,4 moles%. En una forma de realización particularmente preferida, la fuente de manganeso está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 moles%.

La fuente de bromuro está generalmente presente en cantidades de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1 moles%. Preferentemente, la cantidad de la fuente de bromuro es inferior o igual a 0,8 moles%, más preferentemente inferior o igual a aproximadamente 0,5 moles%, aún más preferentemente inferior o igual a 0,4 moles%, y aún más preferentemente inferior o igual a 0,3 moles%.

La fuente de circonio, la fuente de hafnio o la mezcla de las mismas está generalmente presente en cantidades de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 moles%. Preferentemente, la fuente de circonio, la fuente de hafnio o la mezcla de las mismas está presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 0,06 moles%. Además, también es preferible que, la fuente de circonio, la fuente de hafnio o la mezcla de las mismas esté presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 0,03 moles%, más preferentemente superior al 0,04 moles%. En una forma de realización particularmente preferida, la fuente de circonio, la fuente de hafnio o la mezcla de las mismas está presente en una cantidad de aproximadamente 0,05 moles%.

En un procedimiento a título de ejemplo, el ácido haloftálico puede producirse combinando halo-orto-xileno; la fuente de cobalto; la fuente de manganeso; la fuente de bromo; y la fuente de circonio, la fuente de hafnio o la mezcla de las mismas, en ácido acético en un recipiente de reacción. El recipiente de reacción se establece a una presión superior a aproximadamente 1.600 Kpa a la temperatura deseada. La temperatura de la reacción es por lo general aproximadamente 130°C a aproximadamente 200°C, con preferencia aproximadamente 150°C a aproximadamente 170°C, y más preferentemente superior a aproximadamente 160°C. El gas que contiene el oxígeno molecular se introduce a continuación. El flujo del gas que contiene el oxígeno molecular crea un gas residual que contiene oxígeno que preferentemente tiene una concentración en oxígeno inferior al 3% en volumen, preferentemente inferior a aproximadamente el 1% en volumen. La concentración de oxígeno del gas residual puede determinarse por análisis de oxígeno de transducción paramagnética u otro procedimiento conocido en la técnica. Los caudales útiles son por lo general superiores o iguales a 0,5 metros cúbicos normales (m³)/hora por kilogramo (kg) de halo-orto-xileno y preferentemente superiores o iguales a 1,0 metros cúbicos normales (m³)/hora por kilogramo (kg) de halo-orto-xileno. Un metro cúbico normal se define como metro cúbico en condiciones normales de temperatura y presión. Preferentemente la mezcla de reacción se agita utilizando procedimientos habituales tales como la agitación mecánica. El caudal de gas que contiene oxígeno molecular se continúa hasta que por lo menos aproximadamente el 90% del halo-orto-xileno ha sido convertido en ácido haloftálico, preferentemente hasta que ha sido convertido más del 95%. La cantidad de conversión conseguida en la reacción puede determinarse fácilmente mediante la utilización de cromatografía de gases, espectrometría de masa u otros métodos conocidos en la técnica. En la experiencia de los solicitantes, la cantidad de tiempo requerido para alcanzar el 90% de conversión del halo-orto-xileno es aproximadamente de 3 a aproximadamente 6 horas.

Además, el procedimiento de preparación del ácido o anhídrido haloftálico puede incluir la etapa opcional del control de la concentración de oxígeno del gas residual. Cuando la concentración de oxígeno del gas residual supera aproximadamente el 3% en volumen esto indica una disminución de la velocidad de la reacción. Una vez la concentración de oxígeno del gas residual supera aproximadamente el 3% en volumen del caudal del gas que contiene oxígeno molecular puede modificarse a fin de mantener la concentración de oxígeno del gas residual inferior a aproximadamente el 5% en volumen. El caudal del gas que contiene oxígeno molecular puede modificarse de varias maneras. El gas que contiene el oxígeno molecular puede diluirse con un gas inerte a fin de disminuir la concentración de oxígeno en el gas que contiene oxígeno molecular, el caudal del gas que contiene oxígeno molecular puede disminuirse, la fuente del gas que contiene oxígeno molecular puede cambiarse a fin de emplear un gas que contiene oxígeno molecular con una concentración en oxígeno inferior o pueden combinarse estos procedimientos a fin de mantener la concentración de oxígeno del gas residual inferior a aproximadamente 5% en volumen. El caudal modificado del gas que contiene oxígeno molecular a continuación puede continuar hasta que por lo menos aproximadamente el 90% de halo-orto-xileno se haya convertido en ácido haloftálico, preferentemente hasta que se haya convertido más del 95%. La cantidad de conversión lograda en la reacción puede determinarse fácilmente mediante la utilización de cromatografía de gases, espectrometría de masas u otros métodos conocidos en la técnica.

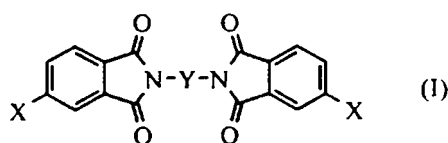
Una vez la reacción alcanza el nivel de terminación deseado, el ácido haloftálico puede recuperarse como ácido haloftálico o anhídrido haloftálico. Muchas aplicaciones tales como las aplicaciones farmacéuticas y la síntesis de polímeros requieren ácido haloftálico y anhídrido haloftálico con un grado elevado de pureza. Dicho grado elevado de pureza puede conseguirse por el procedimiento descrito en la presente memoria. De hecho, se consiguen fácilmente el ácido haloftálico y el anhídrido haloftálico que contienen menos de aproximadamente 600 ppm de haloftálica, preferentemente menos de aproximadamente 500 ppm de haloftálica, y más preferentemente menos de aproximadamente 400 ppm de haloftálica. Además, pueden conseguirse el ácido cloroftálico y el anhídrido cloroftálico que contienen menos de aproximadamente 1% en peso de anhídrido ftálico y ácido clorobenzoico. Los ácidos cloroftálicos y los ácidos dicloro-ftálicos, por lo general, no se detectan.

ES 2 295 564 T3

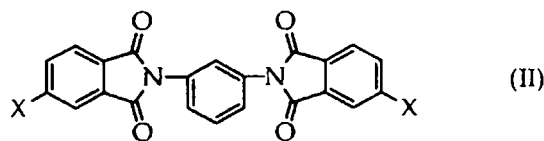
La mayor parte del ácido acético así como el agua producida en la reacción pueden eliminarse por destilación a aproximadamente la presión atmosférica, por lo general calentando a aproximadamente 200°C a 200 Kpa. El ácido acético y el agua se eliminan como vapor y se condensan. El agua puede eliminarse a continuación del ácido acético y el ácido acético puede reciclarse. Alguna deshidratación del ácido haloftálico para formar anhídrido haloftálico puede producirse simultáneamente con la eliminación del ácido acético y agua. Además, la eliminación de ácido acético y agua puede combinarse con la deshidratación para formar una sola etapa.

La deshidratación se realiza por lo general térmicamente por destilación al vacío a una temperatura elevada que permite la deshidratación y el aislamiento del anhídrido haloftálico de cualquier ácido acético y agua que quedan para producirse simultáneamente. La deshidratación puede realizarse también mediante otras reacciones químicas bien conocidas por los expertos en la materia tal como el tratamiento con anhídrido acético. Tras la destilación el anhídrido haloftálico es por lo general superior a aproximadamente el 95 por ciento, preferentemente superior a aproximadamente el 97 por ciento y aún más preferentemente superior a aproximadamente el 99 por ciento de pureza. Los anhídridos haloftálicos de gran pureza se utilizan en la síntesis de polieterimida, plástico con alta resistencia térmica.

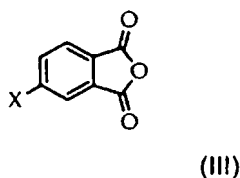
Las polieterimidas son plásticos con alta resistencia térmica que tienen una variedad de utilidades. Una vía de síntesis de polieterimidas procede a través de una bis(4-haloftalimida) que presenta la estructura (I) siguiente:



en la que Y es un grupo alquileo, cicloalquileo o amileno divalente y X es un halógeno. La bis(4-haloftalimida) en la que Y es un grupo 1,3-fenilo (II) es especialmente útil.



Las bis(haloftalimida) (I) y (II) se forman por lo general por la condensación de aminas, p. ej., 1,3-diaminobenceno con anhídridos, p. ej., anhídrido 4-haloftálico (III):



Las polieterimidas pueden sintetizarse por la reacción de la bis(haloftalimida) con una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi en presencia o ausencia de catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores de transferencia de fase adecuados se describen en la patente U.S. nº 5.229.482. Los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi adecuados incluyen aquellos que presentan la fórmula (IV)



en la que A² es un radical hidrocarburo aromático divalente. Los radicales A² adecuados incluyen m-fenileno, p-fenileno, 4,4'-bifenileno, 4,4'-bi(3,5-dimetil)fenileno, 2,3-bis(4-fenileno)propano y radicales similares tales como los descritos mediante la denominación o fórmula en la patente U.S. nº 4.217.438.

El radical A² preferentemente presenta la fórmula (V)



en la que cada A³ y A⁴ es un radical hidrocarburo aromático divalente monocíclico y Q es un radical hidrocarburo que forma un puente en la que uno o dos átomos separan A³ de A⁴. Los enlaces de valencia libre en la fórmula (V) están habitualmente en las posiciones meta o para de A³ y A⁴ en relación a Y. A³ y A⁴ puede ser fenileno sustituido o el

ES 2 295 564 T3

derivado sustituido por hidrocarburo del mismo, siendo los sustituyentes ilustrativos (uno o más) alquilo y alquénilo. Se prefieren radicales fenileno no sustituidos. Tanto A³ como A⁴ son preferentemente p-fenileno, aunque ambos pueden ser o- o m-fenileno o un o- o m-fenileno y el otro p-fenileno.

- 5 El radical que forma el puente, Q, es aquel en el que uno o dos átomos, preferentemente uno, separa A³ de A⁴. Los radicales ilustrativos de este tipo son metileno, ciclohexilmetileno, 2-(2,2,1)-bicicloheptilmetileno, etileno, isopropilideno, neopentilideno, ciclohexilideno y adamantilideno. El radical preferido de fórmula (IV) es el radical 2,2-bis(4-fenileno) propano que procede del bisfenol A y en el que Q es isopropilideno y A³ y A⁴ son cada uno p-fenileno.
- 10 Resulta evidente para cualquier experto en la materia que puedan producirse algunas impurezas presentes en el anhídrido haloftálico en todas las etapas posteriores en la síntesis de politeterimida. La presencia de concentraciones significativas de impurezas en las etapas posteriores puede interferir con la polimerización y producir la decoloración del producto final, polieterimida.
- 15 La invención se ilustra con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos 1 a 5

- En un reactor a escala de laboratorio se combinaron 492 gramos (g) (3,5 moles) de cloro-orto-xileno (una mezcla de aproximadamente 30% de 3-cloro-orto-xileno y aproximadamente 70% de 4-cloro-orto-xileno), 1.925 g de ácido acético glacial, 8,7 g (1 moles%) de acetato de cobalto tetrahidratado, 4,3 g (0,5 moles%) de acetato de manganeso tetrahidratado, 1,0 g (0,06 moles%) de solución de acetato de circonio, 4,3 g (1,5 moles%) de acetato sódico y cantidades variables de bromuro sódico. El reactor se llenó con nitrógeno, se presurizó a 1.900 KPa y se calentó a aproximadamente 160°C. Se introdujo al reactor mediante un tubo sumergido. Inicialmente, la concentración de oxígeno del gas residual fue superior a 0 pero inferior al 1 por ciento. La mezcla de reacción se agitó durante todo el tiempo de reacción. Después de aproximadamente 3 horas la concentración de oxígeno del gas residual aumentó hasta más del 3 por ciento. El flujo de aire se interrumpió. Se introdujo en el reactor aire diluido con nitrógeno a fin de tener una concentración en oxígeno del gas residual de aproximadamente el 5 por ciento y la temperatura del reactor se aumentó hasta aproximadamente 190°C. El caudal de aire diluido continuó hasta aproximadamente 1 a 3 horas. Se determinó el ácido cloroftálico que estaba presente en una cantidad del 25% en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción. La mayoría del agua formada por la reacción y del ácido acético se eliminaron por destilación atmosférica. El ácido cloroftálico se deshidrató y cualquier resto de agua y de ácido acético se eliminó mediante calor y a presión reducida para formar anhídrido cloroftálico. Se separó el anhídrido cloroftálico del catalizador por destilación al vacío a las temperaturas de destilación próximas a 170°C. Se analizó el ácido cloroftálico aislado por cromatografía de gases. En la Tabla 1 se presentan los resultados.

TABLA 1

Ejemplo	moles% de NaBr	Cantidad de cloroftalidas producidas	
		% en peso	ppm
1 *	1,0	0,57	5.700
2 *	0,29	0,25	2.500
3 *	0,14	0,01	100
4	0,03	0,46	4.600
5 *	0,014	2,35	23.500
* ejemplos comparativos			

- Como puede apreciarse por los ejemplos 1 a 5, el anhídrido cloroftálico con cantidades muy pequeñas de cloroftalida puede producirse a escala de laboratorio, sin embargo la cantidad de bromuro requerido es superior al 0,05% molar.

Ejemplos 6 a 10

- En una reacción a escala piloto se combinaron 200 kilogramos (kg) de cloro-orto-xileno (una mezcla de 3-cloro-orto-xileno y 4-cloro-orto-xileno), 780 kg de ácido acético, 3,5 kg (1,0 moles%) de acetato de cobalto tetrahidratado, 1,75 kg (0,5 moles%) de acetato de manganeso tetrahidratado, 0,4 kg (0,05 moles%) de solución de acetato de circonio, 1,75 kg (1,5 moles%) de acetato sódico y cantidades variables de bromuro sódico. La cantidad de bromuro sódico se varió, por ejemplo, como se muestra en la Tabla 2. El reactor se llenó con nitrógeno, se presurizó a 1.900 KPa y se calentó a aproximadamente 160°C. Se introdujo al reactor mediante un tubo sumergido a un caudal gradualmente

creciente hasta 200 m³ normales/h. Inicialmente, la concentración de oxígeno del gas residual fue superior a 0 pero inferior al 1 por ciento. La mezcla de reacción se agitó durante todo el tiempo de reacción. Después de aproximadamente 3 horas la concentración de oxígeno del gas residual aumentó hasta más del 3 por ciento. El flujo de aire se interrumpió. Se introdujo en el reactor aire diluido con nitrógeno a fin de tener una concentración en oxígeno del gas residual de aproximadamente el 5 por ciento y la temperatura del reactor se aumentó hasta aproximadamente 190°C. El caudal de aire diluido continuó durante aproximadamente 3 horas. El peso final del contenido del reactor fue coherente con las elevadas conversiones de cloro-o-xileno referidas a la absorción de 3 moles de O₂ para generar el diácido y dos moles de agua. La mayoría del agua formada por la reacción y del ácido acético se eliminaron por destilación atmosférica. El ácido cloroftálico se deshidrató y cualquier resto de agua y de ácido acético se eliminó mediante calor y a presión reducida para formar anhídrido cloroftálico. Se separó el anhídrido cloroftálico del catalizador por destilación al vacío a las temperaturas de destilación próximas a 170°C. Se analizó el ácido cloroftálico aislado por cromatografía de gases. En la Tabla 2 se presentan los resultados.

TABLA 2

15

20

25

30

Ejemplo	moles% de NaBr	Cantidad de cloroftalidas producidas	
		% en peso	ppm
6 *	1,02	5,4	54.000
7 *	0,14	0,24	2.400
8 *	0,10	0,12	1.200
9	0,03	0,02	200
10 *	0,02	0,03	300
* ejemplos comparativos			

35

Como puede apreciarse por los ejemplos anteriores, es posible producir anhídrido cloroftálico con concentraciones muy bajas de cloroftalida a gran escala. La pureza total del ácido cloroftálico producido en los Ejemplos 9 y 10 fue mayor del 98%.

Ejemplo 11

40

45

50

En un reactor a escala de laboratorio se combinaron 40 gramos (g) (284 mmoles) de cloro-orto-xileno (una mezcla de aproximadamente 30% de 3-cloro-orto-xileno y aproximadamente 70% de 4-cloro-orto-xileno), 160 g de ácido acético glacial, 567 miligramos (mg) (0,8 moles%) de acetato de cobalto tetrahidratado, 349 mg (0,5 moles%) de acetato de manganeso tetrahidratado, 9,1 mg (0,06 moles%) de solución de acetato de circonio y 91 mg de solución al 30% en peso de bromuro de hidrógeno y ácido acético. El reactor se llenó con nitrógeno, se presurizó a 1.900 KPa y se calentó a aproximadamente 160°C. Se introdujo al reactor mediante un tubo sumergido. Inicialmente, la concentración de oxígeno del gas residual fue superior a 0 pero inferior al 1 por ciento. La mezcla de reacción se agitó durante todo el tiempo de reacción. Después de 1 hora a 160°C se aumentó la temperatura a aproximadamente 175°C. Después de aproximadamente 3 horas la concentración de oxígeno del gas residual aumentó hasta más del 3 por ciento. El flujo de aire se interrumpió. Se introdujo en el reactor aire diluido con nitrógeno a fin de tener una concentración en oxígeno del gas residual de aproximadamente el 5 por ciento y la temperatura del reactor se aumentó hasta aproximadamente 190°C. El caudal de aire diluido continuó hasta aproximadamente 1 a 3 horas. La mezcla de reacción se analizó por cromatografía líquida (LC) y se halló que se formó ácido cloroftálico con rendimiento y niveles de impurezas comparables a los resultados del Ejemplo 2.

55

60

65

Utilizando el procedimiento para la fabricación del ácido y anhídrido haloftálico descrito en la presente memoria, la síntesis con alto rendimiento de ácido y anhídrido haloftálico de gran pureza es posible a gran escala empleando centenares de kilogramos de halo-orto-xileno por oxidación en fase líquida en presencia de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2 moles% de una fuente de cobalto, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 moles% de una fuente de manganeso, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 moles% de una fuente de un metal seleccionado de entre circonio, hafnio y mezclas de los mismos, y aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,1 moles% de una fuente de bromuro. Los solicitantes han descubierto que en las oxidaciones en fase líquida a gran escala que emplean halo-orto-xileno la cantidad de bromuro puede tener un impacto significativo sobre la cantidad de impurezas presentes en el producto final. La utilización de porcentajes molares decrecientes de bromuro produce bien ácido o anhídrido haloftálico con una concentración disminuida de impurezas tal como la haloftalida. Aunque las razones de este fenómeno no se comprenden claramente se contempla que incluso concentraciones menores de bromuro, porcentajes molares inferiores a aproximadamente 0,02, pueden ser útiles para producir ácido o anhídrido haloftálico de gran pureza en oxidaciones en fase líquida a escala aún mayor tales como las que emplean miles de kilogramos de halo-orto-xileno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácido monohaloftálico que comprende:

5 formar una mezcla de reacción que comprende:

una mezcla de aproximadamente 7 a aproximadamente 3 partes en peso de ácido acético a 1 parte en peso de halo-orto-xileno,

10 aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2 moles por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de cobalto,

15 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 mol por ciento, con respecto al halo-orto-xileno, de una fuente de manganeso,

aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno, de una fuente de un metal seleccionado de entre circonio, hafnio y mezclas de los mismos,

20 aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1 moles por ciento, con respecto a dicho halo-orto-xileno, de una fuente de bromuro;

mantener dicha mezcla de reacción a una presión de por lo menos aproximadamente 1.600 Kpa y a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 200°C;

25 introducir un gas que contiene oxígeno molecular a dicha mezcla de reacción a un caudal de por lo menos aproximadamente 0,5 m³ normales de gas/kg de halo-orto-xileno en dicha mezcla de reacción durante un tiempo suficiente para proporcionar por lo menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión de dicho monohalo-orto-xileno en ácido monohaloftálico.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que introduciendo un gas que contiene oxígeno molecular dicha mezcla de reacción crea un gas residual que contiene oxígeno, y dicha concentración de oxígeno en el gas residual que contiene oxígeno es inferior a aproximadamente uno por ciento en volumen de dicho gas residual y que comprende además mantener dicha introducción de dicho gas que contiene oxígeno molecular hasta que la concentración de oxígeno del gas residual supera aproximadamente el 3 por ciento en volumen de dicho gas residual y modificar la introducción de dicho gas que contiene oxígeno molecular a fin de mantener la concentración de oxígeno en el gas residual a una concentración inferior a aproximadamente el 5% en volumen de dicho gas residual y mantener la introducción modificada de dicho gas que contiene oxígeno molecular durante un tiempo suficiente para proporcionar por lo menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión de dicho monohalo-orto-xileno en ácido monohaloftálico.

35 3. Procedimiento para la preparación de un anhídrido monohaloftálico que comprende formar un ácido monohaloftálico mediante el procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2;

eliminar dicho ácido acético y algo de agua formados como resultado de la reacción por destilación; y

45 deshidratar dicho ácido monohaloftálico para formar anhídrido monohaloftálico.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho ácido monohaloftálico comprende menos de 600 partes por millón (ppm) de monohaloftálica.

50 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas que contiene oxígeno molecular tiene una concentración en oxígeno superior o igual a aproximadamente 6% de oxígeno.

55 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas que contiene oxígeno molecular es aire.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de cobalto, la fuente de manganeso, la fuente de circonio o de hafnio y la fuente de bromuro son solubles en ácido acético.

60 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la fuente de cobalto comprende acetato de cobalto, naftenato de cobalto, sulfato de cobalto, acetilacetato de cobalto, benzoilacetato de cobalto, bromuro de cobalto, carbonato de cobalto, cloruro de cobalto, fluoruro de cobalto, nitrato de cobalto, estearato de cobalto, o un hidrato de uno de los compuestos de cobalto anteriores; la fuente de manganeso comprende acetato de manganeso, sulfato de manganeso, acetilacetato de manganeso, bromuro de manganeso, carbonato de manganeso, cloruro de manganeso, fluoruro de manganeso, nitrato de manganeso, o un hidrato de uno de los compuestos de manganeso anteriores; la fuente de circonio comprende acetato de circonio, sulfato de circonio, citrato de circonio, fluoruro de circonio, hidróxido de circonio, alcóxido de circonio, cloruro de circonio, bromuro de circonio, acetilacetato de circonio, o un hidrato de uno de los compuestos de circonio anteriores; la fuente de hafnio comprende cloruro de hafnio, bromuro de hafnio,

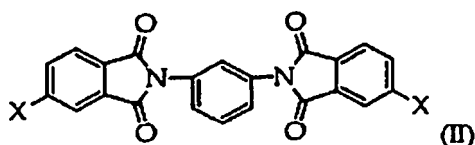
ES 2 295 564 T3

fluoruro de hafnio, yoduro de hafnio, nitruro de hafnio, sulfato de hafnio, triflato de hafnio, nitrato de hafnio, o un hidrato de uno de los compuestos de hafnio anteriores; y la fuente de bromuro comprende bromo de hidrógeno, una sal de bromuro metálico o un bromuro orgánico.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de la fuente de cobalto es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,2 moles por ciento, la cantidad de la fuente de manganeso es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6 moles por ciento, la cantidad de la fuente de circonio o hafnio es de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,06 moles por ciento, en el que la cantidad de la fuente de bromuro es inferior o igual a aproximadamente 0,04 moles por ciento, con respecto a dicho monohalo-orto-xileno.

10. Procedimiento para la preparación de polieterimida que comprende formar anhídrido monohaloftálico mediante el procedimiento de las reivindicaciones 3 a 9;

hacer reaccionar dicho anhídrido monohaloftálico con 1,3-diaminobenceno para formar bis(haloftalimida) (II)



en la que X es un halógeno; y

hacer reaccionar la bis(haloftalimida) (II) con una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi que presenta la fórmula (IV).



en la que A² es un radical hidrocarburo aromático divalente para formar la polieterimida.