

385694

PATENTE DE INVENCION

CLASIFICACION	
CLASIFICACION	C 07
SUBCLASIFICACION	C



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la fabricación de monoanhídridos de poliácidos.

Solicitante: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, entidad francesa, residente en: 9, avenue Percier, Paris 8ème, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de monoanhídridos de ácidos al menos tetracarboxílicos y los productos obtenidos por este procedimiento.

5. Ya se conoce la obtención de los anhídridos



de ácidos carboxílicos bien sometiendo éstos a la acción del calor bien tratándoles con anhídrido acético. Sin embargo, en el caso de ácidos policarboxílicos que contengan al menos cuatro funciones carboxílicas estos tratamientos conducen bien a mezclas de mono y de di-anhídridos ó polianhídridos bien a di- ó polianhídridos. Pero no se conocía el medio que permitiese, de forma selectiva, obtener monoanhídridos sólomente.

5.

10.

Ahora la presente invención se refiere a un procedimiento que permite obtener sólomente monoanhídridos a partir de ácidos policarboxílicos que contengan al menos cuatro funciones carboxílicas.

15.

El procedimiento según la invención se caracteriza porque no se proporciona a la molécula del poliácido, en forma de energía de agitación térmica, más que la cantidad de energía correspondiente a la energía de activación de la reacción de monoanhídridización del poliácido.

20.

Según una característica de la invención, la determinación del umbral energético se hace por cualquier procedimiento conocido tal como por el estudio termogravimétrico del poliácido que proporciona, por interpretaciones de los datos analíticos, la zona de temperatura correspondiente a la monoanhídridización.

25.

Según otra característica, una vez determinado y definido el nivel térmico, se aplican las técnicas usuales de ejecución de las reacciones térmicas con la condición de que en ningún punto del medio reaccional, la temperatura exceda del umbral térmico precedentemente definido.

30.

Según un modo de realización ventajoso se ca-



lenta a temperatura constante correspondiente al umbral térmico-previamente determinado el poliácido en forma pulverulenta.

5. Según una variante, se calienta al reflujo el poliácido disuelto en agua en presencia de un mal disolvente del monoanhídrido y que forme un azeótropo con el agua, estando regulada la temperatura del reflujo por cualquier medio apropiado, para corresponder al umbral térmico previamente determinado.

10. Según otra variante, se calienta al reflujo el poliácido disuelto en agua en presencia de uno de sus disolventes igualmente disolvente del monoanhídrido y que forme un azeótropo con el agua, estando regulada la temperatura del reflujo, para corresponder al umbral térmico previamente determinado.

15. Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto más claramente por medio de los ejemplos siguientes dados a título ilustrativo y de ningún modo limitativo de la invención.

20. EJEMPLO 1

El estudio termogravimétrico sobre aparato Du Pont 900, con una ley de calentamiento de 2 grados por minuto, muestra que el ácido ciclopentano tetracarboxílico 1c,2c,3c,4c (CPTA) se deshidrata en monoanhídrido 1,2 del ácido ciclopentano tetracarboxílico a partir de 135°C y que el monoanhídrido así obtenido no entra de nuevo en reacción más que si se eleva el nivel térmico a 160°C.

25. Colocándose por tanto en la zona 135 a 160°, no se obtiene pues más que el monoanhídrido esperado.
30. La naturaleza del producto obtenido se ha confirmado por



espectroscopia infrarroja.

19 00 4

A - Monoanhidridización térmica seca:

5. En un reactor rotativo (30 v/mn), calentado por baño de aceite a 145°C, se agita bajo vacío (5 mm de mercurio de presión absoluta) y durante 50 horas, 3,4 Kg de CPTA pulverulento. El producto permanece cristalizado a lo largo de toda la operación y se identifica por espectroscopia infrarroja como el monoanhidrido 1,2 del ácido ciclopentano tetracarboxílico-1c,2c,3c,4c. Es idéntico al producto preparado según Alder, por hidrólisis practicada en el di-anhidrido correspondiente (Annalen 1958 611 1).

15. B - Monoanhidridización térmica en presencia de un mal disolvente del monoanhidrido y que proporciona un azeótropo con el agua.

20. A 1 litro de anisol, bajo reflujo sobre un decantador de agua, se ajusta progresivamente una solución de 150 g de CPTA en 200 ml de agua y se deja bajo reflujo hasta desprendimiento de la cantidad estequiométrica de agua. El monoanhidrido formado precipita a medida que se forma; tras refrigeración, filtración y secado de los cristales, se obtienen 132 g (95 %) del mismo monoanhidrido que anteriormente.

25. Se obtiene el mismo resultado utilizando los xilenos como disolvente

C - Monoanhidridización térmica en presencia de buenos disolventes del monoanhidrido y arrastre azeotrópico del agua:

30. Se destila a reflujo, una mezcla de benceno y de tetrametilensulfona sobre un decantador de agua (punto



- de ebullición de la mezcla aproximadamente de 140°C), y se añaden 60 g de CPTA. Trás la eliminación de la cantidad estequiométrica del agua correspondiente a la monodeshidratación, se aísla por cristalizaciones sucesivas el monoanhídrido en forma de un complejo de adición con la sulfona (F = 80°).
- 5.

La descomposición de este complejo de adición en los disolventes polares (acetona ó cloruro de metileno por ejemplo) dá el monoanhídrido descrito anteriormente.

10. EJEMPLO--2

Para el ácido meso butano-tetracarboxílico 1,2, 3,4, la determinación de la zona energética se hace como anteriormente, y ésta zona se sitúa entre 180 y 220°C.

- Operando como se ha descrito anteriormente (ver ejemplo 18), y utilizando la decalina como disolvente, se obtiene un monoanhídrido del ácido meso butano tetracarboxílico, que se ha caracterizado por su éster dimetílico (F = 138°).
- 15.

Las características espectrales del monoanhídrido y su análisis elemental corresponde a la estructura de monoanhídrido simétrico 2,3.

20.

Análisis elemental:

$C_8H_8O_7$ (M = 216) Calculado C: 44,45 H: 3,73

Encontrado C: 45,5 H: 3,9

25. Su diéster metílico, obtenido por tratamiento con diazometano, presenta las características siguientes:

El espectro IR es compatible con una función anhídrido con 5 enlaces (1780 y 1850 cm^{-1}).

- El espectro de RMN muestra la existencia de dos grupos metoxilos químicamente idénticos a 3,72 ppm.
- 30.



El análisis elemental, finalmente, confirma la estructura:

Análisis elemental:

$C_{10}H_{12}O_7$ (M = 244,20) Calculado C: 49,18 H: 4,95

5. Encontrado C: 49,1 H: 5,0

Este compuesto se ha revelado sorprendentemente como un producto industrial nuevo.

10. Resulta que la presente invención permite de forma muy simple obtener cualquier monoanhídrido cuya industria pudiera ser precisa bien para reacciones de síntesis, bien, como la que se presentan en la industria de materias plásticas por ejemplo, como agentes importantes, en la fabricación de las resinas epoxi, de las resinas poliimidas y de las resinas poliésteres.

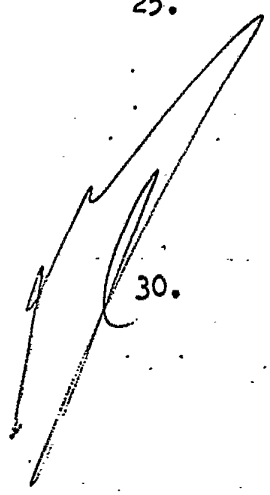
15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 19 de noviembre de 1969, nº PV. 69.39.821, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la fabricación de monoanhídridos de poliácidos; caracterizándose por lo siguiente:

25.

30.





5. 1.- Procedimiento para la fabricación de monoan-
dridos de poliácidos, al menos tetracarboxílicos, caracte-
rizado porque se proporciona a la molécula del poliácido,
en forma de energía de agitación térmica, únicamente la
cantidad de energía correspondiente a la energía de acti-
vación de la reacción de monoanhidridización del poliáci-
do.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la determinación del umbral energé-
tico se hace por termogravimetría.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó
2, caracterizado porque una vez determinado y definido el
nivel térmico, se aplican las técnicas usuales de ejecu-
ción de las reacciones térmicas con la condición de que
en ningún punto del medio reaccional, la temperatura ex-
ceda del umbral térmico precedentemente definido.

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3,
caracterizado porque se calienta a temperatura constante
correspondiente al umbral térmico previamente determina-
do el poliácido en forma pulverulenta.

25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3,
caracterizado porque se calienta al reflujo el poliáci-
do disuelto en agua en presencia de un mal disolvente
del monoanhidrido y que forme un azeótropo con el agua,
estando regulada la temperatura de reflujo por cualquier
medio apropiado para corresponder al umbral térmico pre-
viamente determinado.

30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 3,
caracterizado porque se calienta al reflujo el poliácido
disuelto en agua en presencia de uno de sus disolventes



igualmente disolvente del monoanhídrido y que forma un azeótropo con el agua, estando regulada la temperatura de reflujo para corresponder al umbral térmico previamente determinado.

5.

7.- Procedimiento para la fabricación de monoanhídridos de poliácidos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 NOV. 1970

SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES.

GOMEZ ACEBO Y MODER.
Firmado: F. Hernández Ruiz