

401842

Int. Cl.:	C07C
-----------	------



401842

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma - PROLIZENZ AG, entidad suiza, residente en CHUR (SUIZA), Bahnhofstr. 12, por: " PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDRATACION DE ACIDO PIROMELITICO."

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la deshidratación de ácido piromelítico (ácido de benceno 1,2,4,5--tetracarboxílico) en dianhidrido piromelítico.- .

5 El dianhidrido piromelítico es obtenido por oxidación catalítica de durol (1,2,4,5-tetrametilbenzol) u otros benzoles tetraalquílicos con un gas que contiene un óxígeno en presencia de un catalizador adecuado. Los gases de la reacción refrigerados son insuflados en este proceso en agua por lo que se originan un ácido piromelítico que contiene diferentes impurezas. De esta solución, preferentemente concentrada al 20 - 40%, puede obtenerse mediante separación  
10 por cristalización y recristalización, eventualmente en combinación con un tratamiento con carbón decolorante, un ácido piromelítico de más de 99,9%.-

15 El ácido piromelítico contiene empero a pesar de su elevado índice de purzas aún indicios de impurezas y se debe evitar el que durante la deshidratación estas entren en el dianhidrido piromelítico destinado como plástificante y producto inicial para la fabricación de polímeros--

Desde luego la presente invención es aplicable además a -



20 ácido piromelítico que fué obtenido de otra manera.-

La deshidratación se efectua según invención de tal mane-  
ra que el ácido piromelítico es calentado a presión hasta tempera-  
turas entre 100 y 300°C en una combinación orgánica e inerte con -  
respecto a ácido piromelítico y anhídrido piromelítico que es líquu-  
25 do a temperaturas de reacción y da junto con agua una mezcla azeot-  
tropica, siendo separada por destilación la mezcla azeotropica hasta  
que cese la formación de vapor, siendo recuperado a continuación el  
anhídrido piromelítico del residuo. Combinaciones inertes adecuados  
son por ejemplo benzol, toluol, xiloles, trimetilbencenos, como por --  
30 ejemplo, pseudocumol y mesitileno, tetrametilbencenos, como por ejem-  
plo, isodurool, naftalina.-

La temperatura de trabajo oscila preferentemente entre -  
100 y 300°C, encontrándose las más favorables entre 200 y 250°C. La  
presión que se ha de aplicar en la reacción está condicionada por  
35 la temperatura de reacción y el medio orgánico empleado, ya que la  
mezcla azeotropica debe destilar durante la reacción. La presión de  
reacción depende por lo tanto de la expansión del vapor en la mez-  
cla azeotropica la temperatura de la reacción.-

La proporción en peso entre ácido y combinación orgáni-  
ca oscila preferentemente entre 1 : 0,5 y 1 : 10, mejor 1 : 2 en -  
que el ácido está en suspensión en la combinación orgánica. Incluso  
puede emplearse tal exceso de combinación orgánica en relación con  
la cantidad que seria necesaria para dar con todo el agua de deshi-  
dratación una mezcla azeotropica, que al final de la deshidratación  
45 se tendría siempre aún una fase líquida constituida por una suspen-  
sión de anhídrido piromelítico en la combinación orgánica. Sin em-  
bargo se prefiere añadir durante la deshidratación tanta combina-  
ción orgánica como se haya separado por destilación. El anhídrido -  
piromelítico es separado de la suspensión obtenida, lavado y secado.

50 Sorprendentemente se ha encontrado que en la deshidrata-  
ción seg. invención el ácido es liberado adicionalmente de todas -  
las impurezas aún existentes. Además se ha averiguado igual de sor-  
prendentemente que las impurezas del ácido piromelítico procedente  
de la oxidación del 1,2,4,5-tetraalquilbenzol, de todos modos aque-



55 Las impurezas que existen todavía después de la purificación por cris-  
talización en el ácido, pueden ser oxidados fácilmente, de modo que el  
filtrado procedente de la deshidratación y después de la separación -  
del dianhidrido piromelítico, puede ser empleado para reacciones por  
oxidación inmediatamente y sin purificación y en particular sin des-  
60 tilación. Así pues puede conducirse, conforme un ejemplo especialmente  
interesante para la industria - cuando se utiliza xilol como combina-  
ción orgánica - el filtrado directamente a la instalación para la --  
preparación de anhídrido ftálico de acuerdo con la técnica corriente  
ya que en estas instalaciones se queman completamente las impurezas  
65 existentes en el xilol sin interrumpir en lo mínimo la oxidación del  
xilol.

La duración de la deshidratación depende de la duración --  
del desarrollo de vapor de agua. En la práctica la deshidratación pue-  
de durar en las circunstancias aducidas 3 hasta 8 horas. Se ha averi-  
70 guado y esto no se podía prever, que el ácido piromelítico y su anhi-  
drido aguantan bien el proceso a pesar de su duración de modo que no  
sufre perjuicio alguno la calidad del anhídrido.-

La invención es explicada más concretamente a título de --  
ejemplo a continuación.-

75 Ejemplo 1º En un autoclave de acero inoxidable de capacidad de 5 li-  
tros calentado indirectamente y dotado de agitador, se introduce 1 ki-  
lo de ácido piromelítico (separado por cristalización de agua absor-  
bente de los gases de oxidación de durool en presencia de carbón desco-  
lorante) y 2 kilos de oxilol. El ácido empleado es por el 99,8% puro,  
80 contenido el 0,1% de ácido bajo y 10 ppm de ceniza.-

La temperatura interior del autoclave es llevada rápidamen-  
te hasta 220 - 230°C, ascendiendo la presión hasta 6 - 7 atmosferas.-  
LA mezcla xilol/vapor de agua es expulsada a través del condensador,  
bombeándose al autoclave una cantidad de xilol que es igual a la can-  
85 tidad de xilol que es separada por destilación. Después de un trata-  
miento de 6 horas de duración aprox. ya no se nota formación alguna -  
de agua. La masa es enfriada ahora, removiéndola, hasta 50°C, filtrada,-  
siendo lavado el residuo de anhídrido con 200 gr de xilol y finalmen-  
te secado a 130°C en el horno.-

90 Se obtienen 850 gr de dianhidrido piromelítico de la siguien-



te naturaleza:

Contenido de anhídrido	99,7%
Contenido de ácido	0,3%
color de la solución en etilglicol	100 - 150 Hazen
95 solución en acetona	incolora o rosa clara

El xilol filtrado contiene pequeñas cantidades de diferentes impurezas (neutrales y ácidas- que, si no son eliminadas, actúan de ultimadores de cadena en la fabricación de resinas de policondensación (polimidas o poliéster).-

100 El citado xilol es utilizado, tal como es utilizado en la conocida técnica para la fabricación de anhídrido ftálico dando los mismos resultados como se obtienen con o-xilol latamente puro.-

105 Cuando se emplea el anhídrido piromelítico así obtenido para la fabricación de poliésteres mediante la policondensación con etilglicol en un disolvente inerte, se obtienen resinas cuya viscosidad es pronunciadamente mayor que aquella de las resinas que son fabricadas con dianhídrido piromelítico, corriente en el mercado o purificado de la manera conocida.-

110 Ejemplo 2º El procedimiento es el mismo como en ejemplo 1º, solamente que se emplea el seudocumol en lugar de xilol.-

115 A 230°C (presión 2 - 3 atmosferas) bastan 4 1/2 horas con el fin de conseguir una completa deshidratación. El anhídrido obtenido tiene las mismas propiedades como el descrito en el ejemplo 1º.-

120 Describa suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, se hace constar que en la misma podrán ser variables los materiales, dimensiones y en general aquellos otros de talles accesorios o secundarios que no alteren, cambien ni modifiquen la esencialidad propuesta.-

Los términos en que queda redactada esta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose interpretar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

REIVINDICACIONES

125 Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusiva de:



130 1ª.- Procedimiento para la deshidratación de ácido piromelítico; caract. porque el ácido piromelítico es calentado a presión a temperaturas entre 100 y 300°C en una combinación orgánica inerte que es líquida a temperatura de reacción y da junto con agua una mezcla azeotrópica, siendo separada la mezcla azeotrópica por destilación hasta que dese la formación de vapor de agua, obteniéndose a continuación el dianhidrido piromelítico de la suspensión.-

135 2ª.- Procedimiento para la deshidratación de ácido piromelítico; seg. reiv. 1ª, caract. porque la reacción es realizada a temperaturas entre 200 y 250°C.-

140 3ª.- Procedimiento para la deshidratación de ácido piromelítico; seg. reiv. 1ª, caract. porque la combinación orgánica inerte es añadida a la masa de reacción continuamente en cantidades que son iguales a la cantidad separada por destilación.-

4ª.- Procedimiento para la deshidratación de ácido piromelítico; seg. reiv. 1ª, caract. porque la combinación orgánica inerte es seleccionada de un grupo de combinaciones constituidas por benzol, toluol, xilol trimetilbenceno, tetrametilbenceno y naftalina.-

145 5ª.- Procedimiento para la deshidratación de ácido piromelítico; seg. reiv. 1ª, caract. porque el ácido piromelítico está con respecto a la combinación orgánica inerte en una proporción de peso entre 1 : 0,5 y 1 : 10.-

150 6ª.- Procedimiento para la deshidratación de ácido piromelítico; seg. reiv. 4ª, caract. porque la combinación orgánica inerte es -o-xilol que es empleado a continuación para la fabricación del anhídrido ftálico.

7ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDRATAACION DE ACIDO PIROMELITICO."

Consta la presente memoria descriptiva de cinco hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 17 ABR. 1972

RODOLFO DE LA TORRE  
P. R.

Eduardo García Ariza