

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 977**

51 Int. Cl.:

C07C 303/22 (2006.01)

C07C 303/44 (2006.01)

C07C 309/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2010** **E 10825516 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 2491012**

54 Título: **Uso de una mezcla de solvente de ácido acético/agua para la preparación de una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico con bajo contenido de sulfato a partir de ácido 5-sulfoisoftálico**

30 Prioridad:

20.10.2009 US 253415 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.12.2014

73 Titular/es:

FUTUREFUEL CHEMICAL COMPANY (100.0%)
8235 Forsyth 4th Floor
Clayton, MO 63105, US

72 Inventor/es:

OSTER, TIMOTHY, A. y
COLEMAN, MICHAEL, TODD

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 524 977 T3

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

Uso de una mezcla de solvente de ácido acético/agua para la preparación de una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico con bajo contenido de sulfato a partir de ácido 5-sulfoisoftálico

Campo de la Invención

Esta descripción se relaciona con el campo de producción de sales de derivados de ácido isoftálico. En particular, esta descripción se relaciona con la producción de una sal de metal alcalino, específicamente una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico.

Antecedentes

Esta descripción se relaciona con el campo de la preparación de una sal de monolitio de un ácido 5-sulfoisoftálico con bajo contenido de sulfato a partir de ácido 5-sulfoisoftálico. En particular, esta descripción se relaciona con la preparación de una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico con bajo contenido de sulfato (LiSIPA) a partir de ácido 5-sulfoisoftálico (SIPA o HSIPA) mediante el uso de una mezcla de solvente de ácido acético/agua.

El documento US H 1760 se relaciona con un proceso para preparar ésteres de glicol bis alquileo de una sal de metal alcalino de ácido 5-sulfoisoftálico. El documento US 2002/169273 se relaciona con un proceso para producir un SIPA parcialmente esterificado tal como un ácido sulfoisoftálico de metal alcalino en un glicol. El documento 2007/088133 se relaciona con un proceso para elaborar poliésteres con un agente reductor de tensión entre fases para mezclado con poliamidas. El documento US 6133382 se relaciona con un tinte ácido resistente a manchas y composición de poliamida resistente a la tierra que comprende una poliamida de formación de fibras, y un concentrado que incluye poliéster y una sal metálica de ácido sulfoisoftálico. El documento US 2004/242838 se relaciona con un proceso para producir un sulfopoliéster que comprende poner en contacto una mezcla de polimerización con una composición sulfónica.

Comercialmente, el LiSIPA se utiliza principalmente como un aditivo en la producción de fibras de alfombra de nailon para impartir capacidad de tinte catiónico a la fibra de alfombra de polímero. Los procesos utilizados actualmente para producción y purificación de LiSIPA tienen diversas desventajas, que incluyen bajo rendimiento de producto y altos costes de fabricación. Adicionalmente, el LiSIPA resultante de los procesos actuales es un LiSIPA con un alto nivel de sulfato (es decir, superior a 200 ppm). Más normalmente, los niveles de sulfato en LiSIPA de procesos conocidos son de 1000 a 3000 ppm.

Los altos niveles de sulfato son el resultado de los métodos de fabricación conocidos que emplean un "proceso solo de agua" que tiene una etapa de precipitación del producto que utiliza una solución de ácido sulfúrico al 30% a 40% (es decir, sulfato)

Un problema inherente a la producción de dicho LiSIPA con alto contenido de sulfato es los altos niveles de rompimiento del filamento del nylon asociados debido a la precipitación de sulfato. Por consiguiente, el LiSIPA con una composición con bajo contenido de sulfato es valioso ya que se espera que reduzca los niveles de rompimiento de filamento de nailon debido a la precipitación de sulfato y que reduzca la pérdida de producto y el rendimiento total que se produce cuando se utiliza un LiSIPA con más altos niveles de sulfato.

Debido a este y otros problemas en la técnica anterior, algunos de los cuales se describen aquí, se presenta ahora un nuevo proceso para la preparación de una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico con bajo contenido de sulfato a partir de ácido 5-sulfoisoftálico mediante el uso de una mezcla de solvente de ácido acético/agua.

El ácido acético líquido es un solvente prótico hidrófilo (es decir, polar) conocido, similar al etanol y agua. La permitividad (es decir, constante dieléctrica) estática relativa moderada del ácido acético, 6.2, le permite disolver no solo los compuestos polares tales como azúcares y sales inorgánicas, sino también compuestos no polares tales como aceites y elementos tales como azufre y yodo. El ácido acético también tiene la capacidad de mezclarse fácilmente con otros solventes, tanto polares como no polares, tales como agua, cloroformo y hexano.

Los usos comúnmente conocidos del ácido acético son como un solvente de recristalización para purificar compuestos orgánicos. Por ejemplo, el ácido acético puro se utiliza como un solvente en la producción de ácido tereftálico ("TPA"). Otros usos del ácido acético son como un solvente para reacciones que implican carbocationes, tales como alquilación de Friedel-Crafts y cuando se reduce un grupo nitro arilo a una anilina utilizando paladio sobre carbono.

Si bien el ácido acético es un solvente conocido, no es un solvente que haya sido utilizado en la producción y preparación de una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico (LiSIPA) ni de ninguna otra sal del ácido 5-sulfoisoftálico (HSIPA).

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 proporciona un diagrama de flujo de un proceso para la preparación de una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico con bajo contenido de sulfato a partir de ácido 5-sulfoisoftálico, mediante el uso de una mezcla de solvente de ácido acético/agua.

La Figura 2 proporciona un diagrama de flujo de ejemplo de un proceso numérico etapa por etapa para la preparación de una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico con bajo contenido de sulfato a partir de ácido 5-sulfoisoftálico, mediante el uso de una mezcla de solvente de ácido acético/agua.

Descripción de las realizaciones preferidas

Como se utiliza aquí, "bajo contenido de sulfato" significa una composición de LiSIPA que contiene menos de 200 ppm de sulfato (SO_4^{2-}) en comparación con el proceso típico que resulta en una composición de LiSIPA que tiene niveles de sulfato en exceso de 200 ppm y más normalmente en el rango de entre 1000 y 3000 ppm. Adicionalmente, el producto con bajo contenido de sulfato de la presente invención es el producto de reacción directa no purificado del proceso. Como se utiliza aquí, el término "no purificado" significa que el producto de reacción que sale del recipiente de reacción no se somete a ninguna otra etapa de procesamiento o purificación (diferente de filtrado y lavado) para alcanzar niveles de sulfato en o por debajo de 200 ppm). Específicamente, el producto de la presente invención no requiere una etapa de recristalización en agua de LiSIPA (que resulta en bajos rendimientos debido a la alta solubilidad de LiSIPA en agua) que es una etapa de purificación difícil que se utiliza actualmente en procesos conocidos en un intento para reducir el contenido de sulfato del LiSIPA.

Este proceso, en su forma simplificada, comprende: formar una mezcla que contiene ácido acético, agua, un compuesto que produce catión de litio y ácido 5-sulfoisoftálico (HSIPA) y calentar esta mezcla a una temperatura suficiente durante un período de tiempo suficiente para producir una mezcla de reacción que contiene una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico. Cabe notar que el orden de mezclado del ácido acético, agua, compuesto que produce catión de litio y HSIPA no es fundamental para la práctica de la invención.

Ahora con respecto a la Figura 1 y las realizaciones preferidas de la invención, en una realización preferida el proceso comprende la adición de un monohidrato de hidróxido de litio a una mezcla de ácido acético/agua para formar una solución de acetato de litio seguido de la adición de HSIPA. La mezcla luego se calienta a reflujo, se mantiene a reflujo durante un tiempo y luego se enfría en una o más etapas de enfriamiento que se mantienen durante un tiempo. Luego de someter a reflujo y secar la mezcla de reacción que contiene LiSIPA se filtra para proporcionar una torta húmeda de LiSIPA con bajo contenido de sulfato como un sólido blanco cristalino. Un lavado de desplazamiento de ácido acético luego se aplica a la torta antes de secarla en un horno para proporcionar LiSIPA con bajo contenido de sulfato.

Cabe notar que el proceso reivindicado para la producción de un LiSIPA con bajo contenido de sulfato mediante una mezcla de solvente de ácido acético/agua es un proceso sólido que puede variar en una cantidad de diferentes formas sin impactar la calidad del producto resultante. En realizaciones alternativas, se puede cambiar el orden de adición de los reactivos. Por ejemplo, la Figura 2 muestra un proceso de ejemplo donde el compuesto que produce catión de litio (por ejemplo, monohidrato de hidróxido de litio) se agrega a ácido acético glacial antes de mezclarlo con agua.

Adicionalmente, se pueden modificar las materias primas del proceso. Por ejemplo, ácido acético glacial y/o ácido acético humedecido con agua (tal como a partir de una operación de recuperación), entre otros, se pueden utilizar para el "ácido acético" en el proceso. Preferentemente, el ácido acético utilizado en el proceso está en exceso.

El compuesto que produce catión de litio se puede seleccionar del grupo que comprende monohidrato de hidróxido de litio, hidróxido de litio anhidro, acetato de litio, carbonato de litio o bicarbonato de litio u otras sales de litio orgánicas o iónicas. Adicionalmente, el HSIPA puede estar como un anhidro o como hidrato o en una solución acuosa; sin embargo, cuando se utiliza la solución acuosa, se requiere una destilación para retirar una porción del agua antes de aislar el producto por razones de rendimiento.

Adicionalmente, se puede variar la estequiometría entre el catión de litio y el HSIPA, pero en general es mejor si el catión de litio se mantiene como el reactivo limitante entre un nivel molar de 0,95 y 1,0 en comparación con HSIPA.

Se puede modificar la temperatura de las condiciones del proceso y en algunos casos variar sustancialmente. Por ejemplo, la temperatura para la etapa de mezclado del ácido acético, agua, compuesto que produce catión de litio y HSIPA, pueden variar entre 0° C a 118° C (es decir, el punto de ebullición del ácido acético). De manera similar, la temperatura de reflujo puede variar entre 100° C y 118° C dependiendo de la composición exacta de la mezcla. En el ejemplo de la Figura 2,

discutido en más detalle adelante, la temperatura de reflujo es de aproximadamente 112° C. Del mismo modo, el tiempo de conservación para la etapa de reflujo puede variar entre aproximadamente 5 minutos a 2 horas o más.

Pueden variar las etapas de enfriamiento. El objetivo general de la etapa de enfriamiento es enfriar el producto hasta una temperatura adecuada para la filtración del producto. Aquellos expertos en la técnica reconocen que esta etapa de enfriamiento se puede lograr mediante cualquiera de los diversos medios conocidos y que el método exacto de enfriamiento se dictará por el equipamiento de producción disponible para el médico. En una realización preferida el enfriamiento del producto es un proceso de dos etapas. En la primera etapa de enfriamiento la fuente de calor se retira y el producto se deja secar al aire entre aproximadamente 45° C a aproximadamente 65° C donde se mantiene en ese rango de entre 1 a 3 horas. Una segunda etapa de secado comprende enfriar el producto hasta entre aproximadamente 0° C y aproximadamente 35° C (es decir, en un baño de hielo) durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 2 horas.

Después de enfriar, la mezcla de reacción se filtra y lava para recuperar el producto. La etapa de filtración puede ser cualquier método normal y la cantidad de lavado del ácido acético puede variar sustancialmente. Mientras que el lavado se puede variar sustancialmente, cabe notar que un pequeño lavado de desplazamiento es ventajoso. Los solventes de lavado alternativos también son aceptables dependiendo de la solubilidad del producto; la interacción con el filtrado residual y la facilidad de evaporación. Adicionalmente, el secado en el proceso descrito puede ser cualquier método de secado conocido por aquellos expertos en la técnica. El producto se puede aislar como una sal anhidra o como hidrato, dependiendo de las condiciones de secado.

Como lo sugieren las realizaciones alternativas del proceso descrito, el proceso descrito aquí se puede modificar rápida y fácilmente. De hecho, cabe notar que se contempla que se puede modificar el proceso descrito de cualquier manera conocida por aquellos expertos en la técnica, que está fuera de las modificaciones y cambios de rango descritos.

Otro ejemplo de realización del proceso descrito se describe en el diagrama de flujo de la Figura 2. Como materia preliminar, se observa que en cualquier punto en este proceso se puede tomar una muestra de la mezcla y someterla a prueba utilizando procedimientos conocidos por aquellos expertos en la técnica que tiene utilidad en dicha reacción. En la primera etapa (1) de esta realización, se dispone un matraz de fondo redondo de 1000 mL (o equipo de recipiente de reacción similar conocido por aquellos expertos en la técnica).

Luego, en la etapa (2), se agregan aproximadamente 215 gramos de ácido acético glacial al matraz seguido de aproximadamente 12,54 gramos de monohidrato de hidróxido de litio en la etapa (3) y aproximadamente 20 gramos de agua desionizada en la etapa (4).

Una vez combinado, en la etapa (5), la mezcla se calienta hasta aproximadamente 90° C.

Después de calentamiento, se agregan lentamente aproximadamente 75 gramos de HSIPA a la mezcla en la etapa (6). En una realización de esta etapa, el HSIPA utilizado sé aísla de una tanda de planta estándar de ácido 5-sulfoisoftálico después de la etapa de sumergir en agua. El análisis de este HSIPA aislado es como sigue: Acidez total (NaOH en agua) = 98,15%; agua, % de kart Fisher en piridina = 0,96%; ácido sulfúrico, % (IC) = 0,33%; color de APHA = 18.

Una vez se agrega el HSIPA a la mezcla, en la etapa (7) la mezcla se calienta lentamente hasta reflujo (aproximadamente 112°) y se mantiene durante una hora. Luego, en la etapa (8), se retira el manto de calentamiento y se permite que la suspensión se enfríe al aire hasta aproximadamente 55° C. Una vez se alcanza esa temperatura, la mezcla se mantiene a aproximadamente 55° C durante una (1) hora en la etapa (9).

Después que ha transcurrido una (1) hora, en la etapa (10), la mezcla se retira del manto de calentamiento y se deja enfriar al aire hasta que se obtiene una temperatura de alrededor de 35° C.

Luego, una vez se obtiene una temperatura de alrededor de 35° C, la mezcla se enfría y se mantiene a aproximadamente 25° C con un baño de hielo en la etapa (11). Una vez enfriada, en la etapa (12), la mezcla se mantiene a aproximadamente 25° C durante aproximadamente sesenta (60) minutos.

Luego, en la etapa (13), la mezcla se filtra mediante cualquier método conocido por aquellos expertos en la técnica y se utiliza vacío para extraer el filtrado a partir del producto para obtener una torta que contiene LiSIPA.

Después de terminación de la filtración de vacío, en la etapa (14), la mezcla se lava con aproximadamente 35 g de ácido acético glacial.

Después de eso, en la etapa (15), se extrae el lavado con vacío durante treinta (30) minutos. Luego, en la etapa (16), la torta de filtrado-lavado se seca en un horno de vacío a aproximadamente 90° C hasta 130° C durante la noche para obtener un LiSIPA con bajo contenido de sulfato.

5 También se describe aquí el producto LiSIPA mediante el proceso reivindicado en el que se mezclan ácido acético, agua, un compuesto que produce catión de litio y HSIPA en condiciones suficientes como para formar un LiSIPA con bajo contenido de sulfato.

10 También se describe aquí una composición de sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico que contiene menos de 200 ppm de sulfato.

También se describe aquí una composición de producto de reacción no purificado de materia que consiste esencialmente de sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico, que tiene menos de 200 ppm de sulfato.

15 Existen muchas ventajas en la utilización de una mezcla de solvente de ácido acético/agua para preparar LiSIPA con bajo contenido de sulfato. Una ventaja es que el rendimiento real con base en HSIPA es alto en comparación con el uso del proceso con solo agua de la técnica anterior. Otra ventaja es que la presencia de agua en la mezcla de solvente permite el uso de materias primas "humedecidas con agua" (por ejemplo, monohidrato de hidróxido de litio, monohidrato de HSIPA, ácido acético humedecido con agua a partir de una operación de recuperación, etc.) permitiendo de esta manera que el
20 LiSIPA sea fabricado con costes reducidos en comparación con los procesos con solo agua utilizados normalmente. Además de reducir los costes, la producción y purificación de LiSIPA con una mezcla de solvente de ácido acético/agua se simplifica el proceso de fabricación, permitiendo de esta manera la simple recuperación de solvente de ácido acético "humedecido con agua" mediante la destilación en vez de los laboriosos requerimientos necesarios para la recuperación de ácido acético "seco". Adicionalmente, la naturaleza cristalina del producto de LiSIPA que se forma en la mezcla de solvente
25 de ácido acético/agua permite una filtración y lavado más eficiente. Otra ventaja del uso de una mezcla de solvente de ácido acético/agua es la excelente naturaleza de la suspensión de LiSIPA cuando se utiliza el sistema de solvente de ácido acético/agua (es decir, una suspensión lisa sin pegajosidad, acumulaciones o reacción con el solvente) que evita los problemas asociados con los solventes no polares (por ejemplo, el tolueno, heptano, etc., pueden provocar masas pegajosas, viscosas y que no se pueden agitar) o alcoholes (metanol, etanol, etc., pueden reaccionar parcialmente para
30 formar mono y diésteres que producen una filtración lenta y reducen la pureza del producto) o agua que requiere una concentración muy alta de sólidos debido a la solubilidad de LiSIPA, pero aún así no se alcanza un rendimiento aceptable debido a que la suspensión es muy espesa. Por último, la mezcla de solvente de ácido acético/agua es capaz de producir un producto de LiSIPA con un color más bajo en comparación con los procesos que utilizan cetonas (por ejemplo, acetona, MEK, etc.) como el contra solvente, lo que permite la formación de cuerpos de color de cetona di y polimérica.

35 Si bien la invención se ha descrito con relación a determinadas realizaciones preferidas, esta no se debería considerar como una limitación de todos los detalles proporcionados. Se pueden realizar modificaciones y variaciones a las realizaciones descritas sin apartarse del espíritu y alcance de la invención, y se debe entender que se abarcan otras realizaciones en la presente descripción como lo entenderían aquellos expertos en la técnica.
40

Reivindicaciones

1. Un proceso para la preparación de una sal de ácido 5-sulfoisoftálico con bajo contenido de sulfato; que contiene menos de 200 ppm de sulfato, el método comprende las etapas de:
5 formar una mezcla que comprende ácido acético, agua, una cantidad de un compuesto que produce catión de litio y una cantidad de ácido 5-sulfoisoftálico; y
 calentar la mezcla que comprende ácido acético, agua, un compuesto que produce catión de litio y ácido 5-sulfoisoftálico a una temperatura suficiente durante un período de tiempo suficiente para producir una mezcla que contiene una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico.
10
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho compuesto que produce catión de litio se selecciona del grupo que consiste de monohidrato de hidróxido de litio, hidróxido de litio anhidro, sales de litio orgánicas y sales de litio inorgánicas.
15
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde las sales de litio orgánicas se seleccionan del grupo que consiste de acetato de litio, carbonato de litio y bicarbonato de litio.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto de litio es monohidrato de hidróxido de litio.
20
5. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en donde dicha etapa de formación de una mezcla comprende mezclar ácido acético y agua y una cantidad de un compuesto que produce catión de litio y una cantidad de ácido 5-sulfoisoftálico a una temperatura entre 0° C y 118° C.
- 25 6. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en donde el ácido acético está en exceso.
7. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en donde el catión de litio se mantiene como el reactivo limitante a una relación molar de catión de litio con ácido 5-sulfoisoftálico de 1.0 o menos.
- 30 8. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en donde la mezcla que comprende ácido acético, agua, un compuesto que produce catión de litio y ácido 5-sulfoisoftálico se calienta a reflujo y se mantiene a reflujo durante un período suficiente para producir una mezcla que contiene una sal de monolitio de ácido 5- sulfoisoftálico.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicho periodo de tiempo suficiente es entre 5 minutos y 2 horas.
35
10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación previa que comprende adicionalmente las etapas de:
 enfriar la mezcla que contiene una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico;
 filtrar la mezcla que contiene una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico para obtener una torta que contiene una sal de monolitio de ácido 5-sulfoisoftálico; y
40 secar la torta que contiene una sal de monolitio de 5-sulfoisoftálico.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende adicionalmente después de la etapa de filtrar la etapa de
45 lavar la torta que contiene una sal de monolitio de ácido 5- sulfoisoftálico con ácido acético preferiblemente en donde el ácido acético comprende ácido acético glacial.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 o reivindicación 11 en donde la torta seca que contiene una sal de monolitio de ácido 5- sulfoisoftálico contiene menos de 200 ppm de sulfato.
50

Figura 1

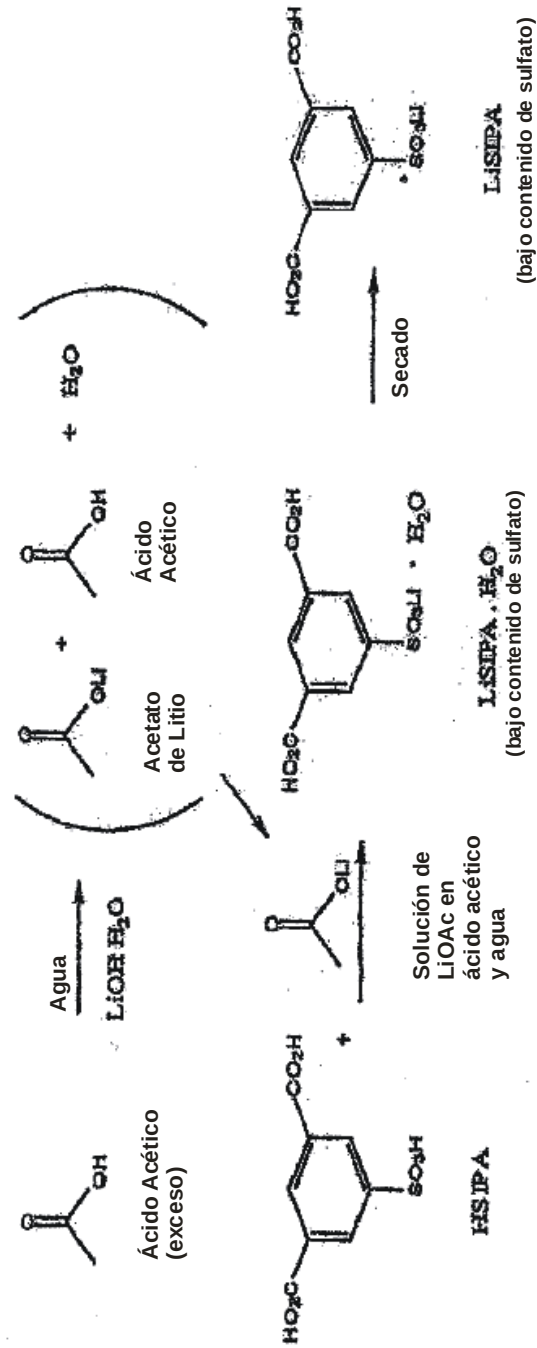


Figura 2

