

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 24348**

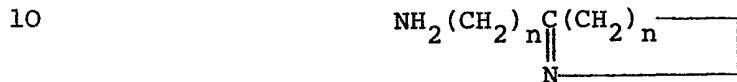
-
- (54) Procédé de préparation de bases de schiff aminées ou de diaminocétones correspondantes et nouveaux produits ainsi obtenus.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 D 227/04; C 07 C 97/02.
- (22) Date de dépôt 28 septembre 1979.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée :
- (41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 10-4-1981.
-
- (71) Déposant : Société dite : TORAY INDUSTRIES, INC., résidant au Japon.
- (72) Invention de : Tsutomu Setsuda, Hideyuki Aizawa et Takeshi Kimura.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet Chéreau et Cabinet Rodés réunis,
107, bd Pereire, 75017 Paris.
-

2^e demande divisionnaire déposée le 28 février 80 n° 80.04432.

1.

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer des bases de Schiff aminées ou des diaminocétones correspondantes.

On sait qu'un ω -lactame ayant 4-12 atomes de carbone, son oligomère linéaire ou cyclique, ou son polymère présentant une ouverture de noyau, peut être transformé en un acide ω -aminocarboxylique, qui peut être utilisé comme matière de départ pour préparer un dimère ayant la formule générale :



qui est connu sous le nom de base de Schiff aminée.

La demande de brevet japonais publiée sans examen n° 137.974/1975 est une description intéressante d'une telle base. La base de Schiff aminée peut être transformée en un α, ω -diaminoalcan qui peut comprendre ou non un groupe amino comme chaîne latérale. Ceci est indiqué, par exemple, par le brevet britannique n° 995.482 et par le brevet américain n° 3.412.156. Pour obtenir une telle base de Schiff aminée, un hydroxyde de métal alcalin, un oxyde de métal alcalino-terreux ou un hydroxyde de métal alcalino-terreux peut être mis à réagir avec un ω -lactame. Ceci a été proposé dans la demande de brevet japonais publiée sans examen n° 7.432/1973, dans le brevet britannique n° 922.275 et dans le brevet allemand n° 1.131.697.

Selon ce procédé, un carbonate de métal alcalin ou un carbonate de métal alcalino-terreux est stoechiométriquement fourni comme sous-produit. A moins que ce carbonate ne soit transformé en un hydroxyde et réutilisé, il se pose le problème selon lequel l'hydroxyde métallique est consommé en quantité correspondant à la quantité de la base de Schiff aminée produite.

On suggère, dans la demande de brevet japonais publiée avec examen n° 7.432/1973, qu'un procédé dit de récupération peut être prévu pour transformer un carbonate métallique en un hydroxyde métallique et pour réutiliser l'hydroxyde.

2.

5 Cependant, si on a recours à un tel procédé de récupération pour obtenir une base de Schiff aminée à partir d'un ω -lactame, etc., des frais supplémentaires seraient exigés pour récupérer le métal alcalin. En conséquence, des procédés pour préparer des bases de Schiff aminées, accompagnés de procédés de récupération, nécessitent encore des améliorations ou perfectionnements importants.

10 Un objet important de la présente invention est de prévoir une série d'étapes qui comprennent une étape de formation de sel, pour produire un sel métallique d'un acide ω -aminocarboxylique à partir d'un composé de lactame, tel qu'un ω -lactame ayant 4-12 atomes de carbone, son oligomère ou son polymère présentant une ouverture de noyau, ou un acide ω -aminocarboxylique ayant 4-12 atomes de carbone, et une étape de dimérisation pour former une base de Schiff aminée par décarboxylation et dimérisation du sel métallique de l'acide ω -aminocarboxylique.

15

20 Un autre objet de la présente invention est de surmonter les difficultés rencontrées jusqu'à présent dans la technique en prévoyant une nouvelle étape de formation de sel qui est capable d'utiliser le sous-produit formé dans l'étape de dimérisation mentionnée précédemment.

25 Les objets précédents et d'autres encore sont effectivement atteints en prévoyant un procédé qui consiste :

30 (A) à former un sel métallique d'un acide ω -aminocarboxylique en chauffant une matière de départ, comprenant (a) un ω -lactame ayant 4-12 atomes de carbone, ou (b) son oligomère, ou (c) son polymère présentant une ouverture de noyau, ou (d) un acide ω -aminocarboxylique, avec de l'eau et un carbonate d'un métal choisi dans le groupe se composant de lithium, de calcium et de baryum, 35 dans un récipient de réaction thermique, chauffé à une température d'environ 60-350°C, et à évacuer l'anhydride carbonique produit par la réaction;

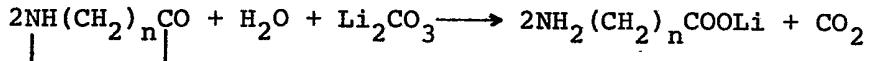
(B) à dimériser la partie d'acide ω -aminocarboxylique en chauffant le sel métallique résultant à une température d'environ 250-550°C, en produisant ainsi une base de Schiff aminée ou une diaminocétone correspondante ou une 5 base de Schiff aminée hydratée et en produisant également un carbonate d'un métal choisi dans le groupe se composant de lithium, de calcium et de baryum, et

(C) à recycler le composé de carbonate métallique obtenu à partir de l'étape de dimérisation, en le ramenant 10 à l'étape (A) de formation de sel et en le réutilisant comme matière de départ.

La présente invention sera maintenant décrite en relation avec le dessin ci-joint qui est un diagramme de fonctionnement schématique illustrant le procédé de la présente invention. 15

Comme représenté sur le dessin, quand de l'eau est utilisée dans le récipient de réaction A, les matières d'alimentation comprennent au moins une matière de lactame 3, choisie dans le groupe se composant d' ω -lactame 1A, de 20 son oligomère 1B et de son polymère à ouverture de noyau 1C (désignés ci-après sous le nom de composés de lactame 1, ou un acide ω -aminocarboxylique 2, de l'eau 4 et un carbonate métallique 5, tous étant fournis au récipient chauffé A de réaction.

25 Comme exemple, l' ω -lactame 1A, l'eau 4 et un carbonate métallique, tel que du carbonate de lithium, 5 subissent une réaction de formation de sel comme suit :



30 En conséquence, de l'eau et du carbonate de lithium en quantités d'au moins 0,5 mole par mole d' ω -lactame 1A peuvent être fournis. Cependant, le carbonate de lithium peut être utilisé en quantité allant jusqu'à environ 5,0 moles/mole et l'eau en quantité allant jusqu'à environ 35 500 moles/mole, ces deux quantités étant basées sur une mole d' ω -lactame 1A.

D'autre part, la réaction de l'acide ω -aminocar-

boxylique 2 avec le carbonate métallique 5 se déroule théoriquement en l'absence d'eau. Cependant, à moins que de l'eau ne soit présente, une partie principale de l'acide ω -aminocarboxylique se cyclise pour produire un lactame. En conséquence, l'eau est utilisée dans cette réaction pour empêcher que cette cyclisation ne se produise. Il est possible d'utiliser un solvant soluble dans l'eau, tel qu'un alcool inférieur, en plus de l'eau, afin d'augmenter la solubilité des composés de lactame 1.

Par chauffage des matières de départ dans le récipient A de réaction thermique, un sel métallique d'un acide ω -aminocarboxylique est produit, comme indiqué par la réaction présentée ci-dessus.

Le chauffage est normalement réalisé à une température d'environ 60-350°C. Cependant, dans la production industrielle, il est préférable de réaliser le chauffage à une température d'environ 150-300°C sous une pression augmentée.

Dans la présente invention, comme cela apparaît d'après les formules de réactions mentionnées précédemment, de l'anhydride carbonique est produit lorsque la réaction se déroule. Il est nécessaire d'évacuer cet anhydride carbonique 9 à partir du récipient A de réaction thermique, soit durant, soit après achèvement de la réaction. Ceci est réalisé d'une manière ordinaire.

Pour favoriser la réaction, il est possible de fournir un gaz tel que N₂, He ou de l'air, au récipient A de réaction thermique ou d'effectuer le chauffage des matières de départ dans l'atmosphère d'un tel courant gazeux, ou d'effectuer le chauffage des matières alors que l'on fournit en continu de la vapeur d'eau surchauffée au dispositif de réaction thermique, et de libérer la vapeur à partir du dispositif de réaction thermique.

En tout cas, une solution aqueuse 6 d'un sel métallique d'un acide ω -aminocarboxylique est obtenue.

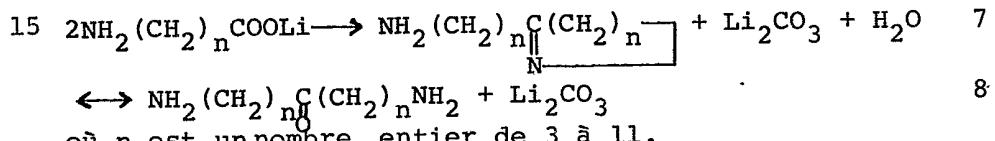
Quand le solvant est retiré de cette solution aqueuse d'une manière ordinaire, on obtient des cristaux du sel

5.

métallique de l'acide ω -aminocarboxylique.

Le sel métallique résultant de l'acide ω -aminocarboxylique, ou son mélange réactionnel en solution aqueuse, est utilisé en soi comme matière d'alimentation pour 5 l'étape de dimérisation ultérieure. Dans cette étape de dimérisation, le sel métallique de l'acide ω -aminocarboxylique 6 est fourni au récipient B de réaction thermique, où l'étape de dimérisation a lieu. Comme exemple, l' ω -aminocarboxylate de lithium 6 réagit pour produire du carbone 10 nate de lithium 5 et de l'eau 10 en plus de la base de Schiff aminée 7 ou de la diaminocétone 8 qui est un hydrate de cette base, présentant une ouverture de noyau.

Une réaction typique dans le récipient B est la suivante :



La température dans le récipient B de réaction 20 en présence de chaleur est environ 250-550°C et, de préférence encore, environ 300-400°C. Plus la température de chauffage à sec est élevée, plus la vitesse de réaction est importante. Cependant, à des températures supérieures, le rendement en base de Schiff aminée 7 ou en diaminocétone 8 25 doit être probablement réduit.

La base de Schiff aminée 7 et la diaminocétone 8, produites dans le dispositif B de réaction en présence de chaleur sèche, sont distillées et peuvent être rassemblées sous forme de distillats. D'autre part, le composé de carbone 30 bonate métallique 5 est facilement obtenu sous forme de granulés par lavage du résidu dans le récipient B avec un solvant organique ou, de préférence, de l'eau, après que les distillats ont été retirés.

Le composé de carbonate métallique 5, qui est obtenu avec un bon rendement, peut être fourni de nouveau au récipient A de réaction thermique, mentionné précédemment, et réutilisé comme matière de départ pour l'étape de forma-

tion de sel.

En conséquence, le composé de carbonate métallique est recyclé entre l'étape de formation de sel et l'étape de dimérisation. Par cette remise en circulation et cette réutilisation du composé de carbonate métallique, on établit 5 un dispositif fermé entre l'étape de formation de sel et l'étape de dimérisation.

Des exemples d' ω -lactames ayant 4-12 atomes de carbone, tels qu'utilisés dans la présente invention, comprennent 10 l' α -pyrrolidone, l' α -pipéridone, l' ϵ -caprolactame, l' ϵ -heptanolactame, l' η -capryllactame et l' ω -laurolactame. Dans la mise en pratique de la présente invention, divers oligomères linéaires ou cycliques de ces lactames ou des polymères, présentant une ouverture de noyau, de ces lactames 15 peuvent être utilisés. Egalement, on peut employer un acide ω -aminocarboxylique ayant 4-12 atomes de carbone.

Cependant, des composés de lactame, tels que l' ω -lactame, ses oligomères, ou ses polymères présentant une ouverture de noyau, ayant 4-6 atomes de carbone, sont 20 de préférence utilisés dans la présente invention. L' ϵ -caprolactame, son oligomère ou la polycaproamide (nylon-6), qui est un polymère d' ϵ -caprolactame présentant une ouverture de noyau, sont de préférence utilisés puisqu'ils sont disponibles facilement et de manière peu coûteuse.

25 D'autre part, les carbonates de métaux choisis dans le groupe se composant de lithium, de calcium et de baryum servent d'agents de décomposition pour les composés de lactame et comme agents de formation de sel pour l'acide ω -aminocarboxylique. Le carbonate de lithium, le carbonate de calcium ou le carbonate de baryum est de préférence utilisés comme carbonate métallique dans la présente invention. Cependant, le carbonate de lithium et le carbonate de calcium sont de préférence utilisés, et le carbonate de lithium est très préférable.

30 35 Le procédé de la présente invention peut être appliquée en continu ou de manière discontinue (par fournée). Si on l'applique par fournée, la réaction de l'étape de

formation de sel et la réaction de l'étape de dimérisation peuvent être conduites dans le même dispositif de réaction.

Ci-dessous, la présente invention sera expliquée en détail en se référant aux exemples, où les nombres de 5 moles de polymère et d'oligomère sont basés sur le nombre de moles de groupe carbonyle d'amide comme norme. Les exemples spécifiques ne sont donnés qu'à titre d'illustration et non pas de limitation de la présente invention.

EXEMPLE 1

10 Etape 1 : Préparation de sel de lithium d'acide ϵ -aminocaproïque

On a introduit, dans un autoclave de 1 litre, équipée d'un réfrigérant à reflux à refroidissement par l'eau (réacteur A), 45,3 g (0,4 mole) d' ϵ -caprolactame (Lc), 14,8 g (0,2 mole) de carbonate de lithium et 360 ml d'eau. Le réacteur a été balayé avec de l'azote. Le contenu du réacteur a été chauffé et amené au reflux à une température de 200°C sous un courant d'azote. Le débit d'azote était 50 ml/mn. Le reflux a été poursuivi pendant 6 20 heures, tout en maintenant une pression de 10-11 kg/cm².

Durant la période de réaction, on a introduit dans une solution aqueuse de soude caustique un gaz s'échappant, contenant des sous-produits à base d'anhydride carbonique, et l'anhydride carbonique absorbé a été déterminé par acidométrie à divers intervalles de temps réguliers, pour suivre le déroulement de la réaction de formation de sel.

La quantité d'anhydride carbonique était 0,198 mole (21,0 g sous forme de carbonate de sodium) pendant 6 30 heures et la transformation du Lc en sel de lithium d'acide ϵ -aminocaproïque (ACA Li) était 99,2 % en mole.

Après achèvement de la réaction, l'excès d'eau a été libéré sous forme de vapeur d'eau et le contenu de l'autoclave a été concentré jusqu'à environ 100 ml.

35 Etape 2. Préparation de base de Schiff aminée et récupération de Li₂CO₃

Le liquide concentré a été transféré à un ballon

de distillation à sec de 200 ml (réacteur B) et chauffé à 100-150°C avec agitation, puis chauffé à une température d'environ 340-360°C sous un courant d'azote pendant 2 heures et demie. 37,6 g d'un distillat jaune clair ont été 5 obtenus. Le distillat contenait 33,2 g de base de Schiff aminée (ASB : 7-(5'-aminopentyl)-3,4,5,6-tétrahydroazépine) et 2,76 g de Lc (96,8 %).

D'autre part, 50 ml d'eau ont été ajoutés dans le résidu solide dans le réacteur et le contenu du réacteur 10 a été chauffé pendant une heure avec agitation. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le résidu solide a été récupéré par filtration. 14,3 g d'une poudre blanche grisâtre de Li_2CO_3 ont été obtenus (pureté : 99,2%) et la récupération de Li_2CO_3 , en se basant sur Li_2CO_3 15 envoyé à l'étape de formation de sel, était 96 %. Quand on a tenu compte de la perte opératoire normale, on considérait que la récupération de Li_2CO_3 était quantitative.

Etape 3. Réutilisation de Li_2CO_3 récupéré

20 En utilisant Li_2CO_3 récupéré à partir de l'étape 2, les réactions (étapes 1 et 2) ont été réalisées par les procédés préalablement mentionnés ci-dessus.

Dans l'autoclave (réacteur A), on a introduit 25 14,2 g de Li_2CO_3 récupérés à partir de l'étape 2, 0,6 g de Li_2CO_3 frais et 45,3 g de Lc, avec 360 ml d'eau. Le résultat de réaction montrait une transformation de 98,3 % en mole de Lc en ACA Li.

Ensuite, l'ACA Li a été distillé à sec dans des conditions semblables à celles mentionnées ci-dessus (étape 2). Le distillat contenait 32,8 g d'ASB et 2,76 g de 30 Lc. Le rendement en ASB, en se basant sur le Lc ayant réagi, était 95,7 %. La quantité de carbonate de lithium récupéré était 14,3 g et la récupération de Li_2CO_3 était 97 %.

EXEMPLE 2

De la polycapramide (nylon-6, $\eta_{\text{v}} = 3,40$) a été utilisée dans une réaction, et de l'oligocapramide a été utilisée dans une réaction séparée. L'oligocapramide était 35 une poudre blanche, se composant principalement du dimère

cyclique et du trimère cyclique. Ces produits ont été utilisés en quantités de 45,3 g (0,54 mole), respectivement. 14,8 g (0,2 mole) de carbonate de lithium et 360 ml d'eau ont été introduits dans les autoclaves séparés A et A', 5 correspondant au réacteur de formation de sel de l'exemple 1. Comme dans l'exemple 1, la température de chaque réacteur a été élevée jusqu'à 250°C, et, à cette température et dans un courant d'azote, le contenu des deux autoclaves a été mis à réagir séparément. Les quantités d' ϵ -aminocaproate de lithium produit, telles que calculées à partir des 10 quantités d'anhydride carbonique produit, sont présentées dans le tableau I.

Après achèvement des réactions, le liquide de réaction dans l'autoclave à polycapramide a été évaporé, séché et solidifié pour obtenir 54,7 g (pureté : 98,5 %) de cristaux blancs d' ϵ -aminocaproate de lithium. D'autre part, le liquide de réaction dans l'autoclave à oligocapramide A' a été concentré jusqu'à 100 ml.

Les cristaux blancs résultants ont été introduits 20 dans le même dispositif à chaleur sèche que dans l'exemple 1 (réciipient de dimérisation B) et fondus à une température de 235-240°C. Ensuite, le liquide concentré a été introduit dans le même dispositif à chaleur sèche que dans l'exemple 1 (réciipient B').

25 Les deux réacteurs B et B' ont été chauffés, puis chauffés à sec par le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour obtenir 38,5 g et 37,1 g de liquides jaunes clairs, respectivement.

Des analyses des distillats liquides, utilisés 30 dans le procédé de l'exemple 1, sont présentées dans le tableau I.

Les résidus dans ces deux réacteurs B et B' ont été traités de la même manière que dans l'exemple 1 pour récupérer du carbonate de lithium.

TABLEAU I

Exemple	Matière	Pourcentage d'ε-aminocaproate de lithium produit	Conditions pour la synthèse d'ASB		Résultats de la réaction		
			Température (°C)	Temps (h)	Pourcentage d'ASB produit	Pourcentage de LC produit	Rendement en ASB (%)
2-1	Polycapramide	98,3	310 - 330	6	90,5	5,3	95,6
2-2	Oligocapramide	97	370 - 390	1	87,3	4,7	91,6

Note : a) la quantité d'ASB produit est basée sur le lactame ayant réagi

EXEMPLE 3

On a introduit dans un ballon à fond rond de 1 litre, équipé d'un dispositif à reflux, des matières de départ comprenant 52,5 g (0,4 mole) d'acide ϵ -aminocaproïque, 5 16,3 g (0,22 mole) de carbonate de lithium et 500 ml d'eau. Alors que la matière de départ a été chauffée et soumise au reflux pendant environ 20 heures sous une atmosphère de N_2 , l'anhydride carbonique produit a été absorbé dans une solution aqueuse de soude caustique et analysé quantitativement 10 par acidométrie. La quantité d'anhydride carbonique produit était 20,1 g (0,19 mole) en se basant sur le carbonate de sodium. Ce résultat signifie que 95,3 % de l'acide ϵ -aminocaproïque en tant que matière de départ ont été transformés en ϵ -aminocaproate de lithium.

15 Après achèvement de la réaction de formation de sel, le mélange de produits réactionnels a été concentré jusqu'à environ 100 ml, transféré à un autre réacteur, puis chauffé et distillé de la même manière que dans l'exemple 1 pour obtenir 36,9 g d'un distillat jaune clair (température 20 de réaction : 340-360°C, temps exigé pour la distillation : 2,5 heures).

Par suite de l'analyse de ce distillat par chromatographie en phase gazeuse, on a trouvé que 86,4 % et 7,6 % 25 d'acide ϵ -aminocaproïque ont été transformés en ASB et en ϵ -caprolactame. Le rendement en ASB était 93,6 %. Les rendements en carbonate de lithium étaient 15,8 g, et 97 % du carbonate de lithium utilisé comme matière de départ ont été récupérés. Tout le carbonate de lithium résultant a été utilisée de nouveau pour préparer de l' ϵ -aminocaproate de 30 lithium.

EXEMPLE 4

En utilisant 45,3 g (0,4 mole) d' ϵ -caprolactame comme matière de départ et $CaCO_3$ ou $BaCO_3$, l'effet de la présente invention, dans des conditions correspondant à 35 l'exemple 1, a été observé.

Les conditions pour synthétiser les sels métalliques d'acide ϵ -aminocaproïque et les quantités produites

12.

(% en mole) des sels, calculées à partir de la quantité produite d'anhydride carbonique, sont présentées dans le tableau II. Séparément, les sels métalliques d'acide ϵ -aminocaproïque ont été isolés et leurs points de fusion ont été mesurés par analyse thermique différentielle. Les résultats sont présentés dans le tableau II.

TABLEAU II

Exemple n°	Conditions de réaction				ϵ -aminocaproate métallique	
	Carbonate métallique a)	Rapport en poids eau/lactame	Temp. (°C)	Temps (h)	Quantité produite (%)	Point de fusion (°C)
4-1	CaCO ₃	8,0	250	8	45,0	166
4-2	BaCO ₃	8,0	250	8	51,3	146

a) Quantité de carbonate métallique introduit :
0,2 mole

Les liquides produits obtenus par les réactions indiquées dans le tableau II ont été continuellement concentrés et les résidus ont été chauffés et soumis à une distillation à sec dans un courant de N₂ pour obtenir de l'ASB. Les conditions réactionnelles et les résultats de la réaction sont indiqués dans le tableau III.

TABLEAU III

Exemple n°	Conditions pour synthétiser l'ASB		Résultats de la réaction			
	Temp. (°C)	Temps de distillation (h)	Pourcentage d'ASB produit	Pourcentage de lactame produit	Rendement en ASB a) (%)	Quantité de carbonate récupéré (%)
4-1	310 - 320	6,0	35,1	52,9	74,4	97
4-2	310 - 320	6,0	38,5	54,4	84,4	98

a) Quantité d'ASB produit en se basant sur le lactame ayant réagi

EXAMPLE 5

Des tests ont été conduits en utilisant du carbonate de lithium comme sel métallique et en employant le

même dispositif et le même procédé de réaction que dans l'exemple 1, mais en faisant varier le genre de lactame.

Les conditions pour la synthèse de l' ω -aminoalcanecarboxylate de lithium et les quantités (en % en mole) 5 d' ω -aminoalcanecarboxylate de lithium produit, calculées à partir des quantités d'anhydride carbonique produit, sont indiquées dans le tableau IV. Séparément, les points de fusion (par analyse thermique différentielle) des ω -aminoalcanecarboxylates de lithium isolés sont également présentés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Exem- ple n°	Conditions de réaction a)			ω -aminoalcanecarboxylate de lithium	
	Lactame	Temp. (°C)	Temps (h)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CO}_2\text{Li}$	Pourcenta- ge produit
15	5-1 Acide γ -amino-butyrique	200	3,0	96,3	176 (n=4)
	5-2 α -pyrrolidone	250	8,0	61,1	176 (n=4)
	5-3 Acide δ -amino-valérique	200	3,0	95,6	208 (n=5)
	5-4 α -pipéridone	250	8,0	71,7	208 (n=5)

a) Les conditions courantes suivantes ont été satisfaites:

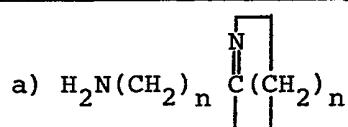
Quantité de matière introduite : 0,4 mole, carbonate de lithium : 0,22 mole et eau : 360 ml

Les liquides obtenus par les réactions présentes dans le tableau IV ci-dessus ont été continuellement concentrés. Ensuite, les résidus ont été chauffés à 310-25 330°C et soumis à une distillation à sec (temps de distillation : 4 heures) pour obtenir les ASB correspondants aux lactames. Les résultats de la réaction sont résumés dans le tableau V.

TABLEAU V

Exemple n°	ASB produit n ^a)	Pourcentage d'ASB produit	Quantité de lactame récupéré (%)	Rendement en ASB ^b) (%)	Quantité de carbonate de lithium récupéré (%)
5					
5-1	n=5	85,8	10,3	95,7	96
5-2	n=5	50,1	39,8	83,2	95
5-3	n=6	81,7	12,7	93,6	96
5-4	n=6	57,4	35,2	88,6	97

10



b) Quantité d'ASB produit en se basant sur le lactame ayant réagi

15

EXAMPLE 6

La même réaction de formation de sel que dans l'exemple 1 a été réalisée en utilisant 45,3 g (0,4 mole) d' ϵ -caprolactame, diverses quantités de carbonate de lithium et de l'eau, ces sels étant produits à diverses températures comme présenté dans le tableau VI suivant. Les résultats de la réaction sont également montrés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Exemple n°	Conditions de la réaction				Quantité d'ACA Li produit (%) ^a
	Rapport molaire Li_2CO_3 /lactame	Rapport en poids eau/lactame	Temp. (°C)	Temps (h)	
6-1	0,3	5,0	200	2	60,2
6-2	3,0	5,0	180	9	92,0
6-3	0,5	8,0	140	10	51,3
6-4	0,5	3,0	200	8	88,6

^aLes quantités produites (% en mole) d'ACA Li, calculées à partir de la quantité d'anhydride carbonique produit, sont présentées dans le tableau VI

35

Les mélanges réactionnels résultants ont été concentrés et les mélanges concentrés ont été chauffés et distillés sous des atmosphères de N_2 . L'ASB a été obtenu

sous forme de distillat. Les conditions réactionnelles et les résultats sont présentés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Exem- ple n°	Conditions de la réaction		Résultats de la réaction			
	Tempéra- ture (°C)	Temps de dis- tilla- tion (h)	Pourcen- tage d'ASB produit	Quanti- té de lactame récupé- ré (%)	Rendement en ASB a) (%)	Quan- tité de carbo- nate de li- thium récu- péré (%)
6-1	310 - 30	5,0	53,3	38,4	86,5	93
6-2	310 - 30	5,0	83,1	7,2	89,5	99
6-3	340 - 50	3,5	47,2	46,7	88,6	95
6-4	340 - 50	4,0	76,6	10,3	85,4	96

a) Quantité d'ASB produit, en se basant sur le lactame ayant réagi

EXEMPLE 7

11,3 g (0,1 mole) d' ϵ -caprolactame, 4,1 g

(0,055 mole) de carbonate de lithium et 68 ml d'eau ont été introduits dans un autoclave de 0,3 litre avec une sortie de gaz équipée d'une canalisation de refroidissement par l'eau et d'une entrée de gaz.

L'air à l'intérieur de l'autoclave a été remplacé par de l'azote gazeux, et une valve de réglage de pression a été fermée en même temps pour commencer l'agitation. L'autoclave a été chauffé jusqu'à une température prédéterminée par un dispositif de chauffage électrique. Environ 50 minutes après que le chauffage a été commencé, la température a atteint 200°C et la pression (au-dessus de la pression atmosphérique) de l'autoclave était 10-11 kg/cm².

A ce point, la valve de réglage de pression de l'entrée de gaz a été réglée pour que la pression d'azote soit égale à la pression à l'intérieur de l'autoclave, alors que l'azote gazeux était fourni au taux de 50 ml/mn et que le gaz était continuellement expulsé par l'intermédiaire d'un petit trou dans le bouchon de l'autoclave.

diaire d'un réducteur de pression dans l'entrée de gaz.

A 200°C, le contenu de l'autoclave a été chauffé et soumis au reflux pendant 6 heures. Pendant ce temps, l'anhydride carbonique produit a été absorbé dans une solution aqueuse de soude caustique.

Après achèvement de la réaction, le mélange réactionnel dans l'autoclave a été refroidi jusqu'à la température ambiante. Ensuite, il a été transféré à un ballon de 200 ml et concentré jusqu'à environ 40 ml sous pression réduite. Un excès de carbonate de lithium a été continuellement séparé par filtration pour obtenir une solution aqueuse contenant de l' ϵ -aminocaproate de lithium. En utilisant du benzène, l' ϵ -caprolactame n'ayant pas réagi a été extrait et retiré. Ensuite, la quantité d' ϵ -aminocaproate de lithium dans la solution aqueuse a été quantitativement analysée à la manière ordinaire par titrage à l'acide chlorhydrique et par le procédé de titrage au formol, qui est un procédé d'analyse quantitative pour les aminoacides. Par suite, les quantités d' ϵ -aminocaproate de lithium produites étaient respectivement 96,5 % et 96,8 %, en se basant sur la quantité d' ϵ -caprolactame initialement introduite comme norme. D'autre part, la quantité d'anhydride carbonique produite était 5,08 g (0,0479 mole), en se basant sur la quantité de carbonate de sodium comme norme quantité qui par transformation en quantité produite d' ϵ -aminocaproate de lithium, devenait 95,8 %, valeur bien en accord avec les valeurs analysées mentionnées précédemment.

Le résidu du liquide réactionnel (quantité correspondant à 90 % de la quantité de lactame introduite) a été concentré et distillé pour obtenir 13,5 g (pureté : 98,3 %) de cristaux blancs d' ϵ -aminocaproate de lithium. La quantité d' ϵ -aminocaproate de lithium produite, basée sur la quantité introduite de lactame, était 96,7 %. Des cristaux grossiers ont été recristallisés dans une solution d'eau-méthanol et on a obtenu de l' ϵ -aminocaproate de lithium purifié (point de fusion : 231-233°C).

EXEMPLE 8

11,3 g (0,1 mole) de polycaproamide (nylon-6, $\eta_{\gamma} = 3,20$), 4,1 g (0,055 mole) de carbonate de lithium et 90 ml d'eau ont été introduits dans le même autoclave que 5 dans l'exemple 7. La température a été élevée jusqu'à 250°C et, à cette température, le contenu de l'autoclave a été mis à réagir pendant 6 heures. Après achèvement de la réaction, le liquide réactionnel a été traité par le même procédé que dans l'exemple 7 pour obtenir 13,7 g d' ϵ -aminocaproate de lithium (pureté : 98,6 %) (quantité produite : 10 98,5 %). La quantité de sel de lithium produite, calculée à partir de la quantité d'anhydride carbonique produite, était 99,2 %.

EXEMPLE 9

15 11,3 g (0,1 mole) d'oligocaproamide, se composant principalement du dimère cyclique et du trimère cyclique, 4,1 g (0,055 mole) de carbonate de lithium et 90 ml d'eau ont été introduits dans le même autoclave que dans l'exemple 7. La température a été élevée jusqu'à 250°C et, à cette température, on a fait réagir le contenu de l'autoclave dans un courant d'azote pendant 10 heures. Après achèvement de la réaction, le liquide réactionnel a été traité par le même procédé que dans l'exemple 7 pour obtenir 13,2 % 20 d'acide ϵ -aminocaproïque (pureté : 98,3 %) (quantité produite : 95,0 %). La quantité d'acide produit, calculée à partir de la quantité d'anhydride carbonique produite, était 95,3 %.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est 30 au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

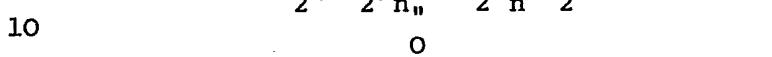
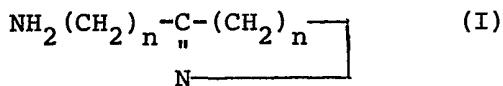
REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'une base de Schiff aminée à partir d'une matière de départ choisie dans le groupe se composant d' ω -lactames ayant des longueurs de chaîne d'environ 4-12 atomes de carbone, de leurs oligomères, de leurs polymères présentant une ouverture de noyau et d'acides ω -aminocarboxyliques correspondants, caractérisé en ce qu'il consiste :
- (a) à chauffer la matière de départ avec de l'eau et un carbonate d'un métal choisi dans le groupe se composant de lithium, de calcium et de baryum, dans un récipient de réaction chauffé à une température d'environ 60-350°C, et à évacuer l'anhydride carbonique produit, en préparant ainsi un sel métallique d'acide ω -aminocarboxylique,
- (b) à chauffer le sel métallique résultant d'acide ω -aminocarboxylique à une température d'environ 250-550°C, en le transformant en base de Schiff aminée ou en diaminocétone correspondante, cette base de Schiff étant représentée par la formule suivante (I) et la diaminocétone étant représentée par la formule suivante (II) :
- $$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}(\text{CH}_2)_n\boxed{\text{N}}$$
 (I)
- $$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$$
 (II)
- en produisant également un composé de carbonate d'un métal choisi dans le groupe se composant de lithium, de calcium et de baryum, et
- (c) à recycler le composé de carbonate métallique produit dans l'étape (b) vers l'étape (a), en vue d'une utilisation ultérieure.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nombre d'atomes de carbone dans l' ω -lactame est 4-6.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le nombre d'atomes de carbone dans l' ω -lactame est de 6.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé

sé en ce que le métal est le lithium.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal est le calcium.

6 - Procédé pour préparer une base de Schiff aminée ou une diaminocétone représentée par la formule 5 suivante respectivement (I) ou (II) :



10 où n est un nombre entier compris entre 3 et 11, et pour produire également un carbonate d'un métal choisi dans le groupe se composant de lithium, de calcium et de baryum, caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer un sel métallique d'un acide ω -aminocarboxylique ayant 4-12 atomes de carbone, à une température d'environ 250-550°C, pendant un temps suffisant pour dimériser l'acide ω -aminocarboxylique.

15 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le nombre d'atomes de carbone de l' ω -lactame 20 et de l'acide ω -aminocarboxylique est 4-6.

8 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le nombre d'atomes de carbone de l' ω -lactame et de l'acide ω -aminocarboxylique est 6.

25 9 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le métal est le lithium.

10 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le métal est le calcium.

30 11 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste, en outre, à retirer l'eau durant l'étape de chauffage (b).

35 12 - A titre de produits industriels nouveaux, bases de Schiff aminées obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, bases de Schiff aminées et diaminocétones obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, la base de Schiff aminée ayant la formule (I) et la diaminocétone la formule (II) indiquées dans la revendication 6.

PL. UNIQUE

