

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 898**

51 Int. Cl.:

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2019** **PCT/FR2019/050565**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2019** **WO19175510**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2019** **E 19717535 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024** **EP 3765441**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de compuestos azoicos**

30 Prioridad:

16.03.2018 FR 1852264

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

18.10.2024

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

SAGE, JEAN-MARC y
BOSSOUTROT, JEAN-MICHEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 982 898 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

Procedimiento de síntesis de compuestos azoicos

La presente invención se refiere a un procedimiento para sintetizar un compuesto azoico, tal como el azo-bis-isobutironitrilo (AZDN o AIBN), mediante oxidación de un compuesto hidrazo.

- 5 El AZDN es un compuesto azoico comúnmente utilizado en procedimientos de polimerización radicalaria, particularmente como iniciador o catalizador. También se le conoce como agente espumante para la fabricación de espumas de PVC o juntas de silicona.

10 Los compuestos azoicos se producen clásicamente mediante la oxidación con cloro de un compuesto hidrazo (WO 2006/067315). Este procedimiento también se ha aplicado a otros compuestos azoicos como las hidrazoamidas (GB 976552). Sin embargo, este procedimiento de síntesis tiene la gran desventaja, además del peligro intrínseco del cloro, de generar ácido clorhídrico como subproducto, de modo que los efluentes no pueden reciclarse fácilmente. De ello se concluye que el procedimiento con cloro no está adaptado a las limitaciones medioambientales actuales.

15 Para superar este inconveniente, se ha desarrollado un procedimiento de síntesis de compuestos azoicos utilizando un agente oxidante sin cloro, como el peróxido de hidrógeno (EP2821393). Para que la reacción sea suficientemente completa y rápida, este procedimiento requiere la presencia de un agente activador, generalmente un compuesto de bromo como un bromuro, o incluso un derivado de yodo, utilizado en medio ácido. La reactividad del peróxido de hidrógeno y, por tanto, el rendimiento de la reacción, generalmente mejoran mediante el uso de catalizadores metálicos además de los compuestos de bromo o yodo, en particular catalizadores a base de molibdeno o tungsteno (véanse los documentos CS232350 y A. PALOMO et al., "Affinidad", (1985), 42(397), 312-314) que tienen la ventaja de ser
20 menos tóxicos que el telurio, el vanadio o el selenio, por ejemplo.

A pesar de sus innegables ventajas con respecto al procedimiento con cloro, el procedimiento con peróxido de hidrógeno también genera, sin embargo, efluentes potencialmente nocivos para el medio ambiente, concretamente las aguas residuales (también llamada aguas madres) resultantes de la filtración del medio de reacción para separar el AZDN. De hecho, estas aguas residuales contienen una cantidad no despreciable del catalizador y de los
25 activadores utilizados. Por lo tanto, se ha sugerido, no sólo por cuestiones medioambientales, sino también para mejorar la economía del procedimiento, reciclar estas aguas residuales en la reacción, posiblemente después de concentración (véanse por ejemplo, los documentos CS 239407 y CS 237123).

Además, el procedimiento de síntesis también conduce a la formación de iones de amonio. Sin embargo, en presencia de estos iones amonio, el catalizador tiende a precipitar en forma de un depósito amarillo que contamina el compuesto azoico formado y, en consecuencia, reduce la pureza de este último.
30

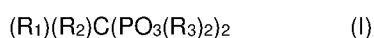
Además, la precipitación del catalizador también provoca la inestabilidad de las aguas residuales, limitando así su reciclaje. Asimismo, la solicitud EP2821393 propone un procedimiento en el que la adición, en el medio de reacción, de un agente reductor como la hidrazina permite mejorar la estabilidad de las aguas residuales. Sin embargo, esta solicitud no resuelve completamente los problemas de estabilidad del catalizador, particularmente cuando las aguas
35 residuales se concentran antes de ser recicladas. De hecho, se observa, después de varios reciclados, la precipitación de una especie que contiene iones de amonio aunque no se haya introducido ningún ion de amonio en el medio. Estos iones amonio, acumulados durante el procedimiento y resultantes de la degradación de las funciones nitrilo del derivado azoico utilizado, inducen la precipitación del catalizador.

Por lo tanto, es necesario encontrar un procedimiento de síntesis de compuestos azoicos en el que no precipite en particular el catalizador, conduciendo así a la síntesis de un compuesto azoico en el que el nivel de catalizador residual se reduzca considerablemente y a una mejor estabilidad de las aguas residuales.
40

Así, la presente invención propone resolver el problema de la precipitación del catalizador mediante la adición de un agente complejante particular que se describirá en la descripción que sigue. Otros objetivos también aparecerán en dicha descripción de la presente invención.

- 45 Según un primer objetivo, la invención se refiere a un procedimiento de síntesis de un compuesto azoico, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:

a) hacer reaccionar un agente oxidante con un compuesto hidrazo, al menos un catalizador y al menos un compuesto de fórmula (I):



50

en la que

R₁ y R₂, idénticos o diferentes, se eligen independientemente entre sí entre el átomo de hidrógeno, una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituida, -OH y -O-alquilo, donde "alquilo" representa una cadena hidrocarbonada saturada, opcionalmente sustituida, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; y

R₃ se elige entre el átomo de hidrógeno y los iones metálicos o de amonio;

para formar una solución que contiene un compuesto azoico;

b) recuperar toda o parte de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a);

c) separar la mezcla de reacción recuperada en una fracción que contiene el compuesto azoico y una fracción de aguas residuales; y

d) recuperar y opcionalmente lavar y secar el compuesto azoico obtenido.

En el procedimiento anterior, el compuesto de fórmula (I) actúa como agente complejante del catalizador y se designará, en el resto de la solicitud, con el término "agente complejante".

Por "opcionalmente sustituido" se entiende que la cadena hidrocarbonada y el radical alquilo pueden estar sustituidos por -OH, un halógeno y N(R₄)(R₅), R₄ y R₅, idénticos o diferentes, se eligen, independientemente entre sí, entre el átomo de hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono o bien R₄ y R₅, pueden formar juntos, y con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo de 4, 5, 6 ó 7 eslabones, preferentemente de 5 ó 6 eslabones.

Según una realización preferida, dentro de la fórmula (I), R₁ es -CH₃ y R₂ es -OH.

En la fórmula (I), R₃ se elige entre -H y los iones metálicos o amonio. Dichos iones metálicos pueden elegirse, de forma no limitante, entre los metales representados por las columnas 1 a 13 de la tabla periódica de los elementos, preferentemente entre el sodio, el litio, el potasio, el calcio, el magnesio, el aluminio, el zinc, el cadmio, el manganeso, el níquel, el cobalto, el cerio, el cobre, el estaño, el hierro y el cromo, más preferentemente entre el sodio, litio, potasio, calcio y magnesio, especialmente entre sodio y potasio. R₃ también pueden seleccionarse entre los iones amonio y los iones alquilamonio, en particular las alquilaminas, alquilenaminas y alcanolaminas que contienen como máximo dos grupos amina, tales como la etilamina, dietilamina, propilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, N-butiletanolamina y mono-, di- o trietanolaminas.

En la fórmula (I), los radicales R₃ pueden ser iguales o diferentes. Según una realización preferida, todos son idénticos y, más preferentemente, todos representan -H.

En una realización preferida, el agente complejante puede elegirse entre los compuestos alquildifosfónicos, tales como, por ejemplo, el ácido hidroximetilendifosfónico, el ácido 1-hidroxiletiliden-1,1-difosfónico (HEDP) y el ácido 1-hidroxibutanodifosfónico, en su forma ácida o en forma de sus sales. De manera particularmente preferida, el agente complejante orgánico es el ácido 1-hidroxiletiliden-1,1-difosfónico (HEDP) también conocido con el nombre comercial de Dequest® 2010.

El agente complejante también puede ser ácido zoledrónico o una de sus sales (zoledronato), es decir ácido 1-hidroxi-1-(1*H*-imidazol-1-il)etano-1,1-diil[difosfónico o una de sus sales respectivamente, estando éstas comercializadas por la empresa NOVARTIS con las marcas Zomate®, Zomera®, Aclasta® y Reclast®.

Según una realización de la invención, la masa molar del agente complejante es inferior a 500 g·mol⁻¹, preferiblemente menos de 450 g·mol⁻¹, más particularmente menos de 400 g·mol⁻¹.

Según otro modo de realización, el agente complejante es soluble en un medio acuoso o hidroorgánico, preferentemente en un medio acuoso y más particularmente en agua.

El agente complejante se puede utilizar en una relación molar del agente complejante con respecto a los moles de molibdeno proporcionados por el catalizador superior a 0,05:1, preferiblemente comprendida entre 0,1:1 y 5:1, más particularmente entre 0,5:1 y 2:1.

El compuesto hidrazo oxidado durante la etapa a) del procedimiento puede elegirse entre los compuestos hidrazo simétricos que llevan funciones nitrogenadas, en particular funciones nitrilo o amida, tales como la 2,2'-hidrazo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-hidrazo-bis-metilbutironitrilo, 1,1'-hidrazo-bis-ciclohexanocarbonitrilo o 2,2'-hidrazo-dicarbonamida, preferentemente el 2,2'-hidrazo-bis-isobutironitrilo.

El agente oxidante presente en la etapa a) del procedimiento puede ser de cualquier tipo, y puede elegirse entre los derivados de peróxido inorgánicos tales como por ejemplo peróxido de hidrógeno, persulfatos de potasio o de sodio, monohidrógenopersulfatos de potasio o de sodio, dióxígeno, derivados orgánicos peroxídicos solubles en agua, tal como por ejemplo ácido peracético. Según una realización preferida, el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

- 5 El agente oxidante se introduce generalmente en la solución acuosa a una temperatura de 0°C a 40°C, preferiblemente de 0°C a 20°C, durante un período que varía de 2 horas a 6 horas.

El agente oxidante se utiliza generalmente en ligero exceso molar con respecto al compuesto hidrazo. La relación molar entre el agente oxidante y el compuesto hidrazo se sitúa por tanto ventajosamente entre 1:1 y 1,1:1, preferentemente entre 1,01:1 y 1,05:1, incluidos los límites.

- 10 El catalizador presente durante la etapa a) del procedimiento comprende un compuesto soluble en agua elegido entre las sales y ácidos a base de un metal catalítico de las columnas 5 y 6 de la tabla periódica de los elementos y preferentemente elegido entre el molibdeno y el tungsteno, preferentemente el molibdeno. Ejemplos de tales compuestos solubles en agua incluyen principalmente sales con molibdeno de metales alcalinos o amonio, sales con tungsteno de metales alcalinos o amonio, ácido fosfomolibdico y sus sales alcalinas o de amonio, ácido fosfotúngstico y sus sales alcalinas o de amonio, molibdosulfatos y sus mezclas. Se prefieren el ácido fosfomolibdico y sus sales alcalinas, en particular el fosfomolibdato de sodio y el fosfomolibdato de potasio.

El catalizador se puede utilizar en una relación molar entre los moles de metal suministrados por el catalizador y el compuesto hidrazo que varía, por ejemplo, de 0,005:1 a 0,5:1, preferiblemente de 0,03:1 a 0,1:1.

- 20 En el procedimiento según la invención el agente complejante conduce a una pequeña precipitación del catalizador o incluso a ninguna precipitación. En efecto, se ha descubierto sorprendentemente que el agente complejante de fórmula (I), al formar un complejo con el catalizador, conduce a la ausencia de precipitación de dicho catalizador. Otra ventaja del agente complejante es que también permite que el catalizador no pierda su reactividad, lo que permite que dicho catalizador sea reciclado y reutilizado en el procedimiento sin haber perdido su efectividad. El complejo agente complejante/catalizador se elimina en las aguas residuales, permitiendo así recuperar todo, o casi todo, el catalizador en las aguas residuales sin alterar la estabilidad de dichas aguas residuales.

- 25 Según una realización preferida, la solución de la etapa a) es una solución ácida, cuyo pH está preferentemente comprendido entre 0 y 2. Así, para que el pH sea ácido, es posible añadir un ácido orgánico o inorgánico. Preferiblemente, si el ácido es un ácido inorgánico, se elige entre el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico y sus mezclas, preferiblemente ácido clorhídrico. Preferiblemente, si el ácido es un ácido orgánico, se elige entre el ácido fórmico, el ácido acético y sus mezclas. El ácido se puede utilizar en una relación molar entre el ácido y el compuesto hidrazo que varía, por ejemplo, de 1:1 a 1:5.

- 30 Para mejorar aún más la cinética de la reacción y/o el rendimiento de la reacción, es ventajoso llevar a cabo la etapa de oxidación a) en presencia de un agente activador. Dicho agente activador puede elegirse entre los halógenos y los halogenuros, como por ejemplo, y de forma no limitante, el bromo, el yodo, los ácidos bromhídrico y yodhídrico y sus sales, preferentemente elegidos entre el ácido bromhídrico y un bromuro de metal alcalino como, por ejemplo, bromuro de potasio y bromuro de sodio. Se puede utilizar en una relación molar del activador con respecto al compuesto hidrazo que oscila, por ejemplo, entre 0,1:1 y 1:1, más particularmente entre 0,3:1 y 0,7:1.

Opcionalmente se puede añadir un tensioactivo a la solución, en particular un tensioactivo aniónico, en particular un sulfosuccinato de alquilo tal como sulfosuccinato de di-2-etilhexilo.

- 40 Durante la etapa de oxidación a), el orden de introducción de los diferentes compuestos en esta solución no es crítico.

Al final de esta etapa a), se obtiene una solución acuosa que contiene un compuesto azoico, al menos un complejo agente complejante/catalizador y una cantidad de agente oxidante. Dicha solución acuosa puede comprender opcionalmente una cantidad de un ácido orgánico o inorgánico y/o un agente activador, y/o un tensioactivo si estos compuestos se añadieron durante la etapa a).

- 45 Puede resultar ventajoso añadir a la solución acuosa obtenida al final de la etapa a) al menos un agente reductor elegido entre hidrazina, sulfito de sodio, bisulfito de sodio y sus mezclas. Según una realización preferida, y en el caso de que el compuesto hidrosoluble sea ácido fosfomolibdico, el agente reductor es hidrazina.

La hidrazina tiene la ventaja de formar únicamente agua y nitrógeno gaseoso en los efluentes y en el circuito de reciclaje del procedimiento, lo que evita la acumulación de sales durante el reciclaje.

- 50 La mezcla de reacción obtenida entonces al final de la etapa a) se recupera a continuación total o parcialmente, por ejemplo hasta 30% a 60% en masa, en particular de 45% a 55% en masa, durante la etapa b) del procedimiento según la invención.

La mezcla de reacción eventualmente no recuperada al final de la etapa b) se puede reciclar en la etapa a), mientras que la mezcla de reacción recuperada se separa, en la etapa c), en una fracción que contiene el compuesto azoico y una fracción de aguas residuales. Durante la etapa c), el compuesto azoico se puede separar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica, preferentemente mediante filtración o centrifugación, y más particularmente mediante centrifugación.

Puede ser ventajoso añadir al menos un agente reductor a la fracción de aguas residuales (incluso si ya se ha añadido al final de la etapa a)). Dicho agente reductor se elige entre los ya descritos anteriormente y, por ejemplo, entre la hidrazina, el sulfito de sodio, el bisulfito de sodio y sus mezclas.

Según una realización preferida, y en caso de que el compuesto hidrosoluble sea ácido fosfomolibdico, el agente reductor es hidrazina. Según una realización preferida, el agente reductor se añade al final de la etapa c). Según otra realización preferida de la invención, el agente reductor se añade al final de la etapa a) y al final de la etapa c).

El agente reductor se utiliza generalmente en la cantidad necesaria y suficiente para neutralizar el exceso de agente oxidante medido al final de la etapa a) o de la etapa c) del procedimiento.

La fracción que contiene el compuesto azoico se puede lavar una o más veces con agua, en una etapa d), para recuperar un compuesto azoico que tiene una pureza superior a 90% y aguas de lavado. Este elevado grado de pureza del compuesto azoico se obtiene en particular por la ausencia de precipitación del catalizador, estando ligada esta ausencia de precipitación a la presencia del agente complejante que, como se ha descrito anteriormente, forma un complejo con el catalizador, eliminándose dicho complejo en las aguas residuales.

El compuesto azoico recuperado después de la etapa de separación c) o la etapa de lavado d) puede sufrir opcionalmente una etapa de purificación adicional, por ejemplo, mediante recristalización. Esta recristalización puede realizarse mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia como, por ejemplo, la descrita en la solicitud de patente WO 2006/072699 que especifica que la recristalización puede realizarse en un disolvente tal como por ejemplo el cloruro de metileno, metanol y metiletilcetona. Esta etapa elimina cualquier posible rastro de agente complejante.

En una etapa posterior e) del procedimiento, la fracción de aguas residuales puede reciclarse total o parcialmente en la etapa a), entendiéndose que las etapas a) a e) posiblemente se repitan al menos una vez, es decir que la fracción de aguas residuales pueda reciclarse al menos dos veces. En una variante del procedimiento según la invención, la fracción de aguas residuales se puede concentrar, en particular mediante destilación, antes de reciclarla. El destilado obtenido puede entonces tratarse fácilmente, por ejemplo incinerarse, con vistas a su liberación al medio ambiente.

El procedimiento según la invención permite, entre otras cosas, un tratamiento sencillo de los efluentes con vistas a su reciclaje en el procedimiento y/o su tratamiento con vistas a su vertido al medio ambiente. Para ello, podrá incluir una etapa adicional de tratamiento total o parcial de la fracción de las aguas residuales producida en la etapa c) y/o de las aguas de lavado producidas en la etapa d) utilizando un adsorbente, como por ejemplo carbón activado, para retener el metal catalítico.

El procedimiento según la invención puede comprender además una etapa de recuperación del metal catalítico en forma de solución acuosa, mediante tratamiento del adsorbente utilizando una solución acuosa básica, en particular hidróxido de sodio. Industrialmente se prefiere hacer pasar la fracción de aguas residuales y/o de aguas de lavado que se van a tratar a través de una columna que contiene el adsorbente, en forma, por ejemplo, granulada, y después recuperar el metal catalítico haciendo pasar una solución básica a través de esta columna, según técnicas bien conocidas de utilización de estos adsorbentes.

La solución acuosa de metal catalítico puede así reciclarse en la etapa a) del procedimiento, eventualmente después de concentración, mientras que las aguas residuales resultantes de la filtración del adsorbente y/o las aguas de lavado del adsorbente pueden ser vertidas en el medio ambiente. Esto permite recuperar y reciclar una cantidad eficaz de catalizador, al mismo tiempo que se vierte al medio ambiente un efluente muy pobre en catalizador.

El procedimiento según la invención permite obtener en un tiempo razonable una granulometría elevada de los compuestos azoicos producidos, típicamente cercana a 150 μm (medida por difracción láser), lo que puede resultar ventajoso en determinadas aplicaciones.

Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso cuando las aguas residuales y/o el catalizador y/o el agente activador, y en particular las aguas residuales y/o todos los componentes del sistema catalítico, se reciclan. Estas operaciones de reciclaje tienen, entre otras, la gran ventaja de no verter en el efluente el sistema catalítico y, en particular, las sales metálicas que son costosas, pero también y sobre todo perjudiciales para el medio ambiente.

La invención también tiene como objetivo el uso de dicho compuesto de fórmula (I) como agente complejante de un catalizador, por ejemplo un catalizador como se define anteriormente, en un procedimiento de síntesis de un compuesto azoico que comprende una etapa de reacción de un agente oxidante con un compuesto hidrazo, al menos un catalizador y al menos dicho compuesto de fórmula (I) para formar una solución que comprende un compuesto

azoico. Preferiblemente, dicho compuesto de fórmula (I) se usa como agente complejante de un catalizador, por ejemplo un catalizador como se define anteriormente, en un procedimiento de síntesis de un compuesto azoico, por ejemplo en el procedimiento como se define anteriormente.

- 5 La invención tiene como tercer objetivo las aguas residuales que comprenden el complejo agente complejante/catalizador descrito anteriormente, obteniéndose dichas aguas residuales durante el procedimiento de síntesis de un compuesto azoico según la invención.

La invención se entenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos, que se dan sólo con fines ilustrativos y de ninguna manera limitan el alcance de la invención.

EJEMPLOS

- 10 En los siguientes ejemplos:

- DHC designa al hidrazo-bis-isobutironitrilo, compuesto hidrazo obtenido industrialmente por reacción de la cianhidrina de acetona con hidrato de hidrazina, filtración, lavado con agua y conservación en nevera ($T < 10^{\circ}\text{C}$). Su nivel de humedad es del 12,7% y su pureza es superior a 99% según análisis.
- 15 • El ácido fosfomolibdico utilizado es un producto comercializado por la sociedad Aldrich que corresponde a la fórmula $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y se utiliza como tal (masa molar 1825,25 g/mol en forma anhidra). El producto utilizado tiene un contenido de molibdeno de 50%.
- DOSS significa sulfosuccinato de di(2-etilhexilo).
- AZDN (o AIBN) significa azo-bis-isobutironitrilo.

Método de toma de muestras y dosificación del nivel de peróxido residual.

- 20 En los siguientes ejemplos, los niveles de peróxido residual se miden como sigue. Se toman aproximadamente de 3 mL a 5 mL de la mezcla de reacción en suspensión y se filtran para eliminar el DHC y el AZDN sólido presentes. Se pesa exactamente alrededor de 1 gramo de la solución filtrada el cual se introduce en un frasco de 250 mL, se agregan 50 mL de agua destilada, 15 mL de ácido sulfúrico al 30% en peso y 15 mL de una solución de KI al 30%. Se tapa el frasco y luego se deja en la oscuridad durante 15 minutos. A continuación se valora con una solución de tiosulfato de sodio de normalidad 0,1N hasta que desaparezca el color amarillo. El contenido de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) residual se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ residual} = \frac{\text{Volumen de tiosulfato de sodio } 0,1\text{N (en mL)}}{2 \times 100 \times \text{masa del filtrado (en gramos)}}$$

- La dosificación del molibdeno residual se realiza mediante la técnica de ICP óptico (o Plasma Acoplado por Inducción). La medición del tamaño de las partículas se realiza mediante un dispositivo Masterziser® S. La medición se realiza sobre los cristales húmedos utilizando como dispersante agua y una gota de tensioactivo Igepal® (nonilfenol etoxilado), después de 10 minutos de circulación en la celda de medición.

Ejemplo 1: Ensayo de agentes complejantes

Se prepara una mezcla que contiene 100 mL de una solución acuosa de bromuro de hidrógeno al 5% en masa, 1,5 g de ácido fosfomolibdico (catalizador) y 1 g de agente complejante.

- 35 Al cabo de 30 minutos, se realiza una primera observación de la solubilidad del ácido fosfomolibdico en ausencia de bromuro de amonio (NH_4Br).

Luego se añaden 10 mL de una solución acuosa de bromuro de amonio al 37,5%. Al cabo de 30 minutos, se realiza una segunda observación de la solubilidad del ácido fosfomolibdico en presencia de bromuro de amonio.

Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1:

40 -- Tabla 1 --

Agente complejante	Presencia de precipitado (sin NH_4Br)	Presencia de precipitado (con NH_4Br)
Ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (Dequest® 2010)	NO	NO
Ácido aminotrimetilfosfónico (Dequest® 2000)	SÍ	SÍ
Ácido dietilentriaminapenta(metilfosfónico) (Dequest® 2060)	SÍ	SÍ

2,2'-etilenbis(nitrilometiliden)difenol N,N'-etilenbis(salicilimina) (Salen)	SÍ	SÍ
Glicerol	NO	SÍ
Ácido 2-amino-3-(1H-imidazol-4-il)propanoico (DL histidina)	SÍ	SÍ
Ácido 2-amino-3-mercapto-propanoico (DL cisteína)	NO	SÍ
Metionina	NO	SÍ
1,10-fenantrolina	SÍ	SÍ
Blanco	NO	SÍ

5 Los ensayos demuestran que los compuestos distintos de los que corresponden a la fórmula (I) no impiden la aparición de un precipitado en presencia de iones amonio. Por otra parte, cuando el agente complejante cumple la definición de fórmula (I), no se observa ningún precipitado. Esta ausencia de precipitado refleja la estabilidad del ácido fosfomolibdico en presencia del agente complejante, en un medio que contiene iones amonio. El agente complejante de fórmula (I), por ejemplo Dequest® 2010, permite evitar la precipitación del ácido fosfomolibdico en presencia de iones amonio.

10 Se llevó a cabo otro ensayo, realizado en las mismas condiciones operativas que anteriormente, con el fin de determinar la cantidad de compuesto de fórmula (I) suficiente para evitar la precipitación del ácido fosfomolibdico en presencia de NH₄Br: la cantidad de agente complejante de fórmula (I) se redujo gradualmente hasta observar la formación de un precipitado.

15 Esta serie de ensayos permitió demostrar que, en una solución que comprende 100 mL de una solución acuosa de bromuro de hidrógeno al 5% en masa, 1,5 g de ácido fosfomolibdico (catalizador) y 5 mL de una solución de NH₄Br al 37,5% en masa, una cantidad de 0,35 g de agente complejante de fórmula (I), tal como Dequest® 2010, es suficiente para evitar la precipitación del ácido fosfomolibdico, es decir, una relación molar de agente complejante/ácido fosfomolibdico de 0,2.

Ejemplo 2: Contraejemplo (procedimiento en ausencia de agente complejante)

20 En un reactor con una capacidad de 1,5 L y equipado con un sistema de agitación que permite la mezcla de una suspensión, se introducen 126 g de AZDN (0,77 moles), 128 g de DHC (hidrazo-bis-isobutironitrilo) (0,77 moles), una solución acuosa compuesta de 635 g de agua, 35 g de HBr, 7 g de ácido fosfomolibdico (contenido de Mo de 50%, es decir 0,036 moles de molibdeno) y 0,1 g de DOSS (sulfosuccinato de di-(2-etilhexilo)). Después de iniciar la agitación y el sistema de enfriamiento de doble camisa, se espera que la temperatura se estabilice a aproximadamente 10°C.

25 Una vez alcanzada la temperatura de 10°C se introducen de forma continua 78,05 g de H₂O₂ al 35% (es decir, 0,80 moles de H₂O₂) durante 4 horas. Durante la reacción, el medio se mantiene a una temperatura comprendida entre 10°C y 12°C. La reacción se detiene aproximadamente de 20 a 30 minutos después de haber introducido la cantidad total de H₂O₂. El final de la reacción se hace visible por la formación de bromo y por el aumento del potencial redox (antes de la introducción de H₂O₂, el potencial es de aproximadamente 400 mV y al final de la reacción, es decir después de la introducción de todo el H₂O₂, el potencial es de aproximadamente 800 mV). El potencial redox se mide utilizando una sonda redox de platino.

30 A continuación se filtra toda la suspensión del reactor. Se obtienen 290 g de AZDN bruto que contiene 15% de humedad, es decir un rendimiento de 95%. Además, también se utilizan 20 mL de agua para lavar el filtro y se añaden a las aguas residuales.

35 Las aguas residuales de filtración obtenidas, es decir 740 g, se neutralizan con hidrato de hidrazina para eliminar el exceso de peróxido y el bromo formado (por dosificación se encuentra 0,1% de equivalente H₂O₂ residual). Se utiliza el electrodo redox para devolver el potencial a su valor inicial, es decir, aproximadamente entre 300 mV y 400 mV.

40 La mitad de las aguas residuales, es decir 374 g, se reserva para ser reutilizada directamente en el siguiente ensayo, mientras que la otra mitad se somete a una etapa de concentración a vacío destinada a eliminar aproximadamente 60% a 65% del agua de esta fracción de aguas residuales. Esto se lleva a cabo con un vacío de 250 milibares (25 kPa) entre 55°C y 60°C. Por 325 g de aguas residuales utilizadas se obtienen así 235 g de una fracción acuosa de destilado y 90 g de la solución concentrada resultante. Esta fracción concentrada resultante, que contiene el sistema catalítico, puede por tanto reutilizarse con la fracción de las aguas residuales no tratadas para el siguiente ciclo.

La mitad del AZDN obtenido se lava con agua cuatro veces utilizando 200 mL de agua cada vez. La otra mitad del AZDN bruto se mantiene tal cual (con la fracción de aguas madres residuales contenidas en los cristales) para reciclarse durante el siguiente ciclo en el siguiente ejemplo.

De esta forma, se reciclan prácticamente todos los componentes del sistema catalítico, a excepción de la fracción inherente a las pérdidas de trasvase y muestreo para las dosificaciones así como la fracción de las aguas residuales retenida en los cristales del AZDN lavado producido.

Ejemplo 3: Contraejemplo (procedimiento sin complejante y con reciclaje)

- 5 En el reactor del ejemplo anterior, se introducen 145 g del AZDN bruto sin lavar obtenido previamente (es decir, 0,78 moles de AZDN que contienen aproximadamente 15 g de las aguas residuales en los cristales), 128 g de DHC (hidrazo-bis-isobutironitrilo) (0,78 moles), 0,05 g de DOSS (sulfosuccinato de di-(2-etilhexilo)), 374 g de aguas residuales resultantes de la filtración del medio de reacción durante la prueba anterior así como las aguas residuales concentradas durante el ensayo anterior. Se miden los bromuros contenidos en las fracciones de las aguas residuales
10 recicladas para determinar la adición necesaria al sistema catalítico. Para mantener un medio de reacción de la misma composición que el del ejemplo anterior, normalmente se añaden 4 g de HBr, 0,78 g de ácido fosfomolibdico y 150 g de agua, calculándose esta carga de agua en función del contenido de agua de los reactivos utilizados (solución acuosa de HBr, humedad del DHC) para volver a la composición inicial del ensayo anterior.

- 15 Este agua, 150 g, permitirá, en un procedimiento industrial, cargar más fácilmente el DHC sólido en forma de suspensión acuosa a partir, por ejemplo, de un depósito intermedio.

A continuación se lleva a cabo la reacción como en el ejemplo anterior, vertiendo en continuo 78,05 g de H₂O₂ al 35% durante un período de 4 horas en el medio de reacción mantenido entre 10°C y 12°C.

Se actúa así reciclando en el ensayo n+1 la mitad del AZDN y de las aguas residuales obtenidas y concentrando la otra mitad del agua residual en el ensayo n.

- 20 Las tres primeras operaciones de reciclaje dan como resultado productos blancos con una pureza superior a 95% mediante análisis de RMN. Durante el cuarto reciclaje se observa la formación de un importante depósito amarillo. Este depósito contamina el AZDN obtenido; el lavado con agua no elimina este depósito.

También se observa que en las aguas residuales obtenidas después de la filtración, el depósito aún se forma con el tiempo.

- 25 Con estas aguas residuales se realizó la siguiente etapa de concentración, después de una filtración para eliminar estos cristales. Al final de la concentración se observa que se han vuelto a formar estos cristales en el fondo del destilador y por tanto contaminan la solución concentrada de las aguas residuales.

El análisis de este depósito, mediante fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X, muestra que se trata de un compuesto cristalino de fosfomolibdato de amonio; se sabe que estos compuestos son muy insolubles en medio ácido;

- 30 La formación de iones amonio en el medio parece deberse a la hidrólisis de subproductos cianados. Los iones amonio se acumulan así a medida que se reciclan en el medio de reacción, provocando la precipitación del catalizador.

Ejemplo 4: Procedimiento en presencia de Dequest® 2010 (según la invención)

- El procedimiento de la invención se lleva a cabo según el mismo procedimiento que el descrito en el contraejemplo 2, pero añadiendo 20,7 g de una solución acuosa al 60% de Dequest® 2010, (es decir, 1,65 moles de Dequest® 2010 por
35 mol de molibdeno) al medio de reacción antes de introducir la solución de peróxido de hidrógeno.

Se llevan a cabo una serie de reciclajes como se describe en el contraejemplo 3. En este ejemplo, se realizan así 12 reciclajes, sin constatar ninguna formación de precipitado que contamine el AZDN obtenido o que precipite en las aguas madres o durante las operaciones de concentración.

- 40 Las adiciones al sistema catalítico se realizan durante todo el procedimiento como se indica en el contraejemplo 3, pero en este ejemplo, para una adición de 4 g de HBr, también se añaden 1,4 g de Dequest® 2010 (es decir, 2,35 g de solución acuosa al 60% de Dequest® 2010).

En el duodécimo reciclaje, los rendimientos de AZDN lavado siguen siendo superiores a 95%. El contenido de bromuro residual del AZDN lavado es de 80 ppm a 90 ppm y la pureza mediante análisis de RMN es superior a 98%. El tamaño de las partículas permanece constante y comprendida entre 110 µm y 130 µm (diámetro medio numérico).

- 45 **Ejemplo 5: Recristalización del AZDN obtenido según el procedimiento**

El AZDN obtenido según el ejemplo 4 al final del duodécimo reciclaje se lava 3 veces con 200 mL de agua y luego se seca a temperatura ambiente (humedad residual de 1% a 2% en peso). A continuación, se disuelven 20 g de este AZDN en 250 mL de metanol al 35°C. Cuando los cristales se disuelven, la temperatura se reduce a 2°C para
50 recristalizar el AZDN. A continuación, la mezcla se filtra en frío, la fracción de disolvente metanol recuperada se reserva para ser reutilizada durante la siguiente recristalización. Los cristales de AZDN recuperados sobre el filtro se lavan con una porción de 50 mL de agua y luego se secan.

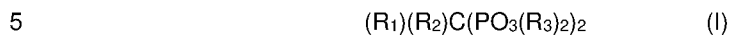
Se reinicia la operación tomando de nuevo 20 g del AZDN obtenido al final del duodécimo reciclaje y utilizando la fracción de metanol recuperada anteriormente, y eventualmente suplementándolo para compensar las pérdidas de disolvente o disolver completamente los 20 g de AZDN utilizados.

- 5 Se realizaron así cinco recristalizaciones sucesivas, reutilizando cada vez la fracción de metanol recuperada. La búsqueda de trazas de molibdeno mediante el método de ICP óptico en un espectrómetro ICAP 6500 muestra que todos los AZDN así obtenidos están libres de trazas de molibdeno residual (límite de detección de 1 ppm).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de un compuesto azoico, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

a) hacer reaccionar un agente oxidante con un compuesto hidrazo, al menos un catalizador y al menos un compuesto de fórmula (I):



en el cual

R_1 y R_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen independientemente entre sí entre un átomo de hidrógeno, una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituida, -OH y -O-alquilo, donde "alquilo" representa una cadena saturada hidrocarbonada opcionalmente sustituida, lineal o ramificada que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; y

R_3 se elige entre un átomo de hidrógeno y los iones metálicos o amonio;

para formar una solución que contiene un compuesto azoico;

b) recuperar toda o parte de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a);

c) separar la mezcla de reacción recuperada en una fracción que contiene el compuesto azoico y una fracción de aguas residuales; y

d) recuperar, y opcionalmente lavar y secar, el compuesto azoico obtenido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula (I) se elige entre el ácido [1-hidroxi-1-(1*H*-imidazol-1-il)etano-1,1-diil]difosfónico o una de sus sales, el ácido hidroximetilendifosfónico, el ácido 1-hidroxiletiliden-1,1-difosfónico (HEDP) y el ácido 1-hidroxibutanodifosfónico, en su forma ácida o en forma de sus sales; el compuesto de fórmula (I) es preferiblemente el ácido 1-hidroxiletiliden-1,1-difosfónico.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto hidrazo se elige entre los compuestos hidrazo simétricos que llevan grupos funcionales nitrogenados, en particular grupos funcionales nitrilo o amida, preferiblemente entre el 2,2'-hidrazobisisobutironitrilo, 2,2'-hidrazobismetilbutironitrilo, 1,1'-hidrazobisciclohexanocarbonitrilo y 2,2'-hidrazodicarbonamida; el compuesto hidrazo es preferiblemente el 2,2'-hidrazobisisobutironitrilo.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente oxidante se elige entre los derivados peroxídicos inorgánicos, preferentemente entre el peróxido de hidrógeno, los persulfatos de potasio o de sodio, los monohidrógenopersulfatos de potasio o de sodio, el dióxígeno, los derivados del ácido peracético; el agente oxidante preferiblemente es el peróxido de hidrógeno.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador comprende un compuesto soluble en agua elegido entre las sales y ácidos a base de un metal catalítico de las columnas 5 y 6 de la tabla periódica de los elementos y preferentemente elegido entre el molibdeno y el tungsteno, preferentemente el molibdeno.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el compuesto soluble se elige entre las sales de molibdeno de metal alcalino o de amonio, sales de tungsteno de metal alcalino o de amonio, ácido fosfomolibdico y sus sales alcalinas o de amonio, ácido fosfotúngstico y sus sales alcalinas o de amonio, molibdosulfatos y mezclas de los mismos, preferiblemente ácido fosfomolibdico y sus sales alcalinas o de amonio, en particular el fosfomolibdato de sodio y el fosfomolibdato de potasio.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que a la solución acuosa obtenida en la etapa a) se añade al menos un agente reductor.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que a la fracción de aguas residuales se añade al menos un agente reductor.

9. Procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que el agente reductor se elige entre la hidrazina, sulfito de sodio, bisulfito de sodio y mezclas de los mismos.

10. Utilización de un compuesto de fórmula (I) definido en la reivindicación 1 como agente complejante de un catalizador, en un procedimiento de síntesis de un compuesto azoico que comprende una etapa de hacer reaccionar un agente oxidante con un compuesto hidrazo, al menos un catalizador y al menos dicho compuesto de fórmula (I) para formar una solución que contiene un compuesto azoico.

11. Utilización según la reivindicación 10, en la que el compuesto de fórmula (I) se elige entre el ácido [1-hidroxi-1-(1*H*-imidazol-1-il)etano-1,1-diil]difosfónico o una de sus sales, el ácido hidroximetilendifosfónico, el ácido 1-hidroxiletiliden-1,1-difosfónico (HEDP) y el ácido 1-hidroxibutanodifosfónico, en su forma ácida o en forma de sus sales; el compuesto de fórmula (I) es preferiblemente el ácido 1-hidroxiletiliden-1,1-difosfónico.