



Modalidade e n.º (11)  98.772 W	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
Requerente (71): ROHM AND HAAS COMPANY, uma sociedade organizada e existin do segundo as leis do Estado de Delaware, Estados Unidos da América, norte-americana, industrial, com sede em Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, Estados Unidos da América			
Inventores (72):  FRANCIS WILLIAM SCHLAEFER			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
27.08.1990	US	573 524	
Epígrafe: (54)  "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HI- DROXIAMIDAS"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57)  A invenção refere-se a um processo para a preparação de hidroxialquilamidas sólidas de fórmula geral $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{R}_1}{\underset{ }{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\overset{  }{\text{C}}}-]_n-\text{A}-[-\overset{\text{O}}{\overset{  }{\text{C}}}-\underset{\text{R}_1}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_n,$ (I) fazendo reagir ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos com al canolaminas a temperaturas de reacção controladas, eliminando o álcool obtido como subproduto, controlando a temperatura da mis tura reaccional para formar uma suspensão, mantendo a suspensão e recuperando as hidroxialquilamidas sólidas.			




INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA  
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI  
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (57)			<u>2</u>
<div style="text-align: right;"> (Dr. Jorge Garin)</div>			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS

u.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROXIAMIDAS"

A presente invenção refere-se à produção, purificação e isolamento de hidroxiamidas.

As hidroxiamidas são úteis como produtos químicos intermediários e como agentes reticuladores químicos.

Até hoje, as hidroxiamidas têm sido sintetizadas por aminólise de ésteres de dimetilo de alcanolaminas. O isolamento e a purificação dos produtos de hidroxiamidas sólidos faz-se convencionalmente por recristalização [ veja-se, por exemplo, J. Coat. Tech. 50 (643), 49-55 (1978); patentes de invenção norte-americanas US-A-4 032 460, US-A-4 076 917, US-A-4 493 909, US-A-4 727 111 e patente de invenção japonesa 56-062895 ] ou por prilagem/obtenção de flocos.

A recristalização realiza-se tipicamente dissolvendo a hidroxiamida bruta num dissolvente, tal como metanol/acetona, arrefecendo a solução para os cristais crescerem, filtrando o produto para o separar das águas-mães e secando o produto até ficar isento de dissolvente residual. Como variante, a recristalização pode fazer-se adicionando dissolvente à hidroxiamida fundida, seguindo-se o crescimento dos cristais, a filtração e a secagem como se descreveu antes. Com a recristalização, obtém-se um produto relativamente puro. No entanto, as perdas de produto devidas à solubilidade nos dissolventes utilizados e a complexidade para remover o dissolvente residual do produto, assim como para realizar a recuperação dos dissolventes para reutilização, constituem inconvenientes significativos para essa via de preparação.

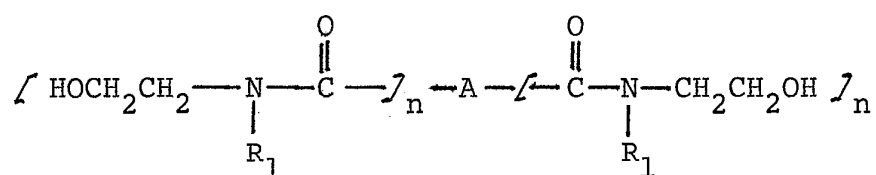
Com a prilagem/formação de flocos, a hidroxiamida pre

cisa de ser mantida num estado fluído durante várias horas até a operação se completar. Durante este tempo, algum produto no estado fundido degrada-se com a obtenção de subprodutos indesejáveis.

Um outro problema associado com as hidroxiamidas preparadas pelos processos conhecidos reside no facto de elas serem produtos sólidos geralmente macios, pegajosos e com o aspecto de cera, que tipicamente tornam os materiais não apropriados para a utilização em revestimento de pós, visto que essa utilização necessita de pós que se escoam livremente.

A presente invenção evita os problemas associados com os processos conhecidos de preparação de hidroxiamidas. Também, as hidroxiamidas preparadas são úteis como agentes de reticulação de revestimentos em pó com base nas químicas dos poliésteres ou dos acrilatos.

De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de hidroxiamidas de fórmula geral (I)



I

na qual o símbolo n representa um número inteiro que tem um valor de 1 a 10;

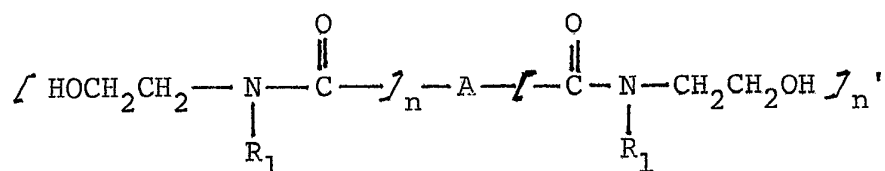
o símbolo n' representa o número 0 ou um inteiro 1 ou 2;

o símbolo A representa uma ligação simples ou um radical orgânico polivalente ou, quando o símbolo n' re-

u.

presenta o número 0, o símbolo A pode representar um átomo de hidrogênio ou um radical orgânico monovalente, escolhido do conjunto formado por grupos alquilo saturados ou insaturados, arilo, carboxi-alcenilo inferior, alcoxi inferior-carbonil-alcenilo inferior; e o símbolo  $R_1$  representa um átomo de hidrogênio ou um radical alquilo inferior ou hidroxi-alquilo inferior; o qual compreende realizar-se a reacção de um éster de alquilo de ácido carboxílico com uma alcanolamina a uma certa temperatura reaccional, remover-se o composto alcoólico obtido como subproduto à pressão atmosférica ou a uma pressão reduzida; controlar-se a temperatura da mistura reaccional bruta até a hidroxiamida cristalizar para formar uma suspensão; manter-se a suspensão da mistura reaccional por meio do controlo da temperatura (por exemplo, entre 25° e 200°C, preferivelmente entre 80° e 115°C) durante cerca de quinze minutos a cerca de doze horas (preferivelmente uma a três horas); e isolar-se a hidroxiamida.

De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um composto de hidroxiamida de fórmula geral (I)



I

na qual o símbolo n representa um número inteiro de 1 a 10;

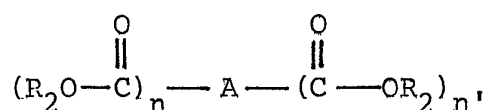
o símbolo n' representa 0 ou o número inteiro 1 ou 2;

o símbolo A representa uma ligação ou um radical orgânico

4.

nico polivalente ou, quando o símbolo  $n'$  representa 0, o símbolo A pode representar um átomo de hidrogênio ou um radical orgânico monovalente;

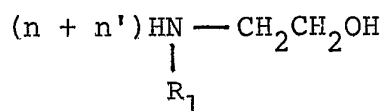
e o símbolo  $R_1$  representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alquilo inferior ou hidroxi-alquilo inferior; o qual compreende a reacção que consiste em tratar um composto de fórmula geral (II)



II

na qual os símbolos A, n e  $n'$  têm os significados definidos antes e o símbolo  $R_2$  representa um radical alquilo inferior,

com um composto de fórmula geral III



III

na qual os símbolos  $R_1$ , n e  $n'$  têm os significados definidos antes,

a uma temperatura compreendida dentro do intervalo desde a temperatura ambiente até cerca de 200°C, opcionalmente na presença de um catalisador; controlar-se a temperatura de maneira a provocar a cristalização do produto de fórmula geral (I) de maneira a formar uma suspensão; manter-se a suspensão por controlo da temperatura e por agitação durante 0,25 a pelo menos cerca de doze horas; e isolar-se o composto de hidroxiamida.

4.

Preferivelmente, o símbolo A representa uma ligação, um átomo de hidrogênio ou um radical orgânico monovalente ou polivalente escolhido do conjunto formado por alquilo saturado ou insaturado, arilo, carboxi-alcenilo inferior ou alcoxí inferior-carbonil-alcenilo inferior; o símbolo  $R_1$  representa um átomo de hidrogênio ou um radical alquilo inferior ou hidroxí-alquilo inferior; o símbolo n representa um dos números inteiros 1 ou 2; e o símbolo  $n'$  representa 0 ou um dos números inteiros 1 ou 2.

Preferivelmente, o controle da temperatura da suspensão mantém-se de maneira a esta ficar compreendida entre cerca de 25° e cerca de 200°C.

Preferivelmente, o controle da temperatura da suspensão faz-se de maneira a ficar compreendida entre cerca de 80° e cerca de 115°C.

Preferivelmente, o controle da suspensão mantém-se durante desde cerca de uma hora a cerca de três horas.

Preferivelmente, o composto de hidroxiamida é solidificado por formação de flocos, prillagem, secagem por pulverização ou vazamento.

Preferivelmente, o símbolo A representa um grupo  $(C_2-C_8)$ -alquilenos; o símbolo  $R_1$  representa hidroxí-alquilo inferior; e os símbolos n e  $n'$  representam o número 1.

A presente invenção proporciona um processo para a fabricação de hidroxiamida com elevado grau de pureza, formando em primeiro lugar uma suspensão da hidroxiamida sólida numa mistura líquida da hidroxiamida, precursores de amina e outras impurezas dos reagentes em quantidades pequenas em fusão, seguida pela operação de formação de flocos, prillagem, vazamento, secagem por

pulverização ou outros meios de solidificação, para isolar a hidroxiamida sólida com um elevado grau de pureza.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção é utilizada para produzir uma hidroxiamida sólida que tem a consistência de pó de escoamento livre, apropriada para utilização directa como agente de reticulação em formulações de pós de revestimento.

A presente invenção pode realizar-se na prática arrefecendo a mistura bruta resultante da aminólise catalisada com base de um diéster com uma alcanolamina até se desenvolver uma suspensão espessa. Varia-se então a temperatura da mistura para manter as características da suspensão durante as operações subsequentes utilizadas para a solidificação (vazamento, prilagem, formação de flocos e semelhantes).

As hidroxiamidas sólidas produzidas pelo processo de acordo com a presente invenção são superiores aos produtos produzidos pelos processos de recristalização da técnica anterior devido ao facto de não se utilizarem dissolventes nas fases operacionais finais, eliminando-se as operações adicionais de remoção de dissolvente/recuperação e também pelo facto de as características físicas da forma obtida (por exemplo pós de escoamento livre) das hidroxiamidas serem iguais ou ultrapassarem as propriedades das obtidas por recristalização.

Além disso, ao contrário dos métodos de recristalização da técnica anterior (que "separam" as impurezas do produto pretendido), a presente invenção utiliza o ambiente da suspensão (hidroxiamida sólida na presença de precursores e de subprodutos) para "transformar" algumas das impurezas presentes como subprodutos no produto de hidroxiamida pretendido. Assim, as condi-



4.

ções de suspensão fazem com que a reacção química se complete mais.

A presente invenção pode ser utilizada para produzir hidroxiamidas que são sólidas à temperatura ambiente, isto é, que tem pontos de fusão maiores do que cerca de 25°C.

Em comparação com os métodos da técnica anterior, que também empregam vazamento, prilagem ou formação de flocos, a utilização da presente invenção tem como resultado a obtenção de um produto de hidroxiamida de muito melhor qualidade global (isto é, estão presentes menos impurezas) porque o processo de acordo com a presente invenção não submete as hidroxiamidas a longos tempos de retenção a temperaturas elevadas no estado fundido (condições de não suspensão) durante os quais se formam subprodutos indesejáveis. As operações de filtração e secagem, geralmente associadas às vias de recristalização, são também eliminadas quando se utiliza a presente invenção.

Em particular, as hidroxiamidas que podem ser preparadas pelo processo de acordo com a presente invenção incluem as representadas pela fórmula geral I mencionada antes mas em que o símbolo A representa uma ligação ou um radical orgânico polivalente ou, quando o símbolo n' representa 0, o símbolo A pode representar um átomo de hidrogénio ou um radical orgânico monovalente, em que o radical orgânico deriva de um radical alquilo saturado ou insaturado que contém entre um e sessenta átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, eicosilo, triacontilo, tetracontilo, pentacontilo, hexilcontilo e semelhantes; arilo, por exemplo, arilo mononuclear e dinuclear, tal como fenilo, naftilo e semelhantes; ou um radical não saturado que contém um ou

U

mais grupos etilênicos ( $\text{>C=C<}$ ), como um grupo etenilo, 1-metil-etenilo, 3-butenil-1,3-diilo, 2-propenil-1,2-diilo, carboxi-alcenilo inferior, como 3-carboxi-2-propenilo e semelhantes; alcoxi inferior-carbonil-alcenilo inferior, tal como 3-metoxi-carbonil-2-propenilo e semelhantes; ou tri-alquilenos inferior-amino, tal como trimetilenamino, trietilenamino e semelhantes;

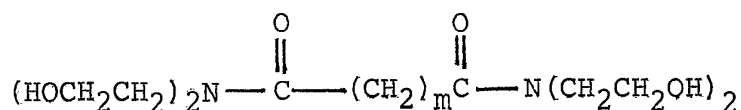
O símbolo  $R_1$  representa um átomo de hidrogênio ou um radical alquilo inferior com um a cinco átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, butilo secundário, tércio butilo, pentilo e semelhantes ou hidroxi-alquilo inferior com um a cinco átomos de carbono, tal como hidroxi-etilo, 3-hidroxi-propilo, 2-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo, 3-hidroxi-butilo, 2-hidroxi-2-metil-propilo, 5-hidroxi-pentilo, 4-hidroxi-pentilo, 3-hidroxi-pentilo, 2-hidroxi-pentilo e os isômeros de pentilo;

o símbolo n representa um número inteiro compreendido entre 1 e 10, preferivelmente 1 ou 2;

e o símbolo  $n'$  representa o número inteiro 0 ou um dos números inteiros 1 ou 2 ou, quando o símbolo  $n'$  representa 0, um polímero ou copolímero (isto é, o símbolo n representa um número maior do que 1, preferivelmente 2-10) formado a partir de beta-hidroxi-alquilamida quando o símbolo A representa um radical insaturado.

Os exemplos de compostos preferidos incluem aqueles em que o símbolo A representa um grupo alquilenos, preferivelmente  $(C_2-C_8)$ -alquilenos.

Os exemplos dos compostos mais preferidos são representados pela fórmula geral Ib



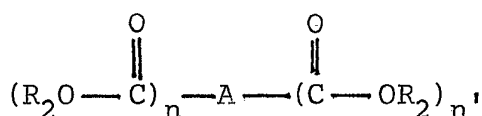
Ib

na qual o símbolo m representa um número inteiro de 0 a 10, preferivelmente de 2 a 8.

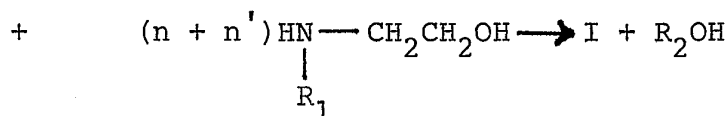
Os exemplos específicos de compostos que têm a fórmula geral Ib são bis- $\gamma$ -N,N-di-(beta-hidroxi-etil)-adipamida e bis- $\gamma$ -N,N-di-(beta-hidroxi-etil)-azelamida.

As beta-hidroxialquilamidas (fórmula geral I referida antes) podem preparar-se pelo seguinte esquema reaccional I:

# ESQUEMA REACCIONAL I



II



III

em que os símbolos A,  $R_1$ , n e  $n'$  são como se definiu antes e o símbolo  $R_2$  representa um radical alquilo inferior com um a cinco átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, n-butilo, tércio-butilo, pentilo e semelhantes.

O esquema reaccional mencionado antes representa a aminólise de um éster de fórmula geral II com uma amina de fórmula geral III, a uma temperatura compreendida entre cerca da temperatura ambiente até cerca de 200°C. A reacção de aminólise realiza-se tipicamente utilizando uma proporção molar de amina para éster igual a 2,0/1, preferivelmente 1,95-2,05/1 e mais preferivelmente ainda igual a 1,98-2,02/1. Além disso, o teor de água dos reagentes de aminólise é tipicamente controlado de maneira a ser

4.

menor do que 0,5% de humidade e, preferivelmente, menor do que 0,1% de humidade a fim de se manter a actividade de qualquer catalisador básico que possa ser utilizado e minimizar a hidrólise indesejada do éster reagente. O controlo da proporção molar dos reagentes e do nível de humidade é tipicamente realizado na prática nas reacções de aminólise a fim de maximizar o rendimento do produto e o seu grau de pureza.

Opcionalmente, pode empregar-se um catalisador básico, tal como, por exemplo, metóxido ou butóxido de potássio, alcóxidos de amónio quaternário (tal como metóxido de tetrametilamónio e semelhantes) ou hidróxidos de metais alcalinos ou de amónio quaternário e, preferivelmente, em uma quantidade compreendida dentro do intervalo de 0,1 a 1,0% em peso, com base no peso do éster. Preferivelmente, a reacção realiza-se a temperaturas elevadas.

Os ésteres de fórmula geral II podem ser compostos conhecidos ou podem preparar-se esterificando o ácido correspondente por processos de esterificação correntes, bem conhecidos dos especialistas na matéria. Entre os ácidos preferidos e as suas misturas que podem ser empregados, contam-se o ácido oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, aze-laico, sebácico, 1,4-ciclo-hexano-dicarboxílico e semelhantes e os seus derivados de alquila. Também é possível empregar ácidos diméricos e triméricos e as suas misturas, preparados por polimerização de ácidos gordos  $C_{18}$ , tais como um ácido dimérico com dois grupos carboxi, trinta e seis átomos de carbono e uma massa molecular aproximadamente igual a 565 de um ácido trimérico com três grupos carboxi, cinquenta e quatro átomos de carbono e uma massa molecular aproximadamente igual a 850.

Alguns exemplos representativos das aminas que podem

ser empregadas incluem 2-amino-~~etanol~~; 2-metilamino-~~etanol~~; e 2-~~n~~-butilamino-~~etanol~~.

A mistura reaccional bruta proveniente da aminólise (isto é, da reacção do composto de fórmula geral II com o composto de fórmula geral III) é preferivelmente mantida a uma temperatura compreendida entre 25° e 200°C, preferivelmente entre 80° e 115°C, até se formar uma suspensão espessa. Controlando a temperatura, a mistura é então mantida sob a forma de suspensão durante as fases operacionais subsequentes de isolamento (formação de flocos, secagem em secador de pulverização, vazamento e semelhantes). É importante que se mantenha a "espessura" máxima da suspensão durante as operações finais de isolamento e é importante manter uma boa agitação da suspensão durante estas fases operacionais. Verificou-se que maximizando a "espessura" da suspensão (medida por meio da viscosidade em massa da mistura fluida) inesp~~er~~adamente se maximiza a pureza da hidroxiamida obtida como produto final.

Pode realizar-se o controlo da viscosidade no processo controlando-a continuamente por meio de viscosímetros instalados em série. Em reactores em larga escala de 1136 litros (300 galões) e maiores, verificou-se que as alterações relativas de viscosidade são da máxima utilidade; as alterações típicas da viscosidade a granel após a formação de uma suspensão variam entre duas e duzentas vezes a viscosidade a granel da mistura reaccional antes da formação da suspensão. Quando se utiliza equipamento à escala laboratorial (por exemplo, reactores de 1 litro), são apropriadas viscosidades compreendidas entre 300 e 2500 cps (viscosímetro Brookfield, 100 rotações por minuto, 34 seg.<sup>-1</sup>) para a produção de hidroxiamidas de elevado grau de pureza, sen-

4.

do preferido um intervalo de viscosidades compreendido entre 600 e 2000 cps.

A pressão utilizada no processo não é crítica para a utilização de acordo com a presente invenção e pode utilizar-se vácuo ou pressões elevadas para satisfazer os requisitos individuais do processo. No entanto, é preferível utilizar um ligeiro vácuo (50 a 300 mm de mercúrio) para eliminar o metanol residual (ou outros subprodutos alcoólicos) proveniente da reacção de aminólise. Os tempos de residência podem variar entre limites afastados, dependendo das condições de vácuo e das temperaturas empregadas na aminólise; em seguida, controla-se a temperatura da mistura reaccional líquida bruta de tal maneira que se forme uma suspensão espessa. Mantêm-se as condições de suspensão espessa com boa agitação e controlo da temperatura desde cerca de quinze minutos até pelo menos cerca de doze horas, preferivelmente entre uma e três horas, a fim de se obter a máxima pureza da hidroxiamida. A aminólise pode também realizar-se no seio de um dissolvente, caso em que o dissolvente deve ser removido antes da formação da suspensão. Além disso, o dissolvente pode permitir que a aminólise se realize a temperaturas mais baixas, obtendo-se como resultado uma menor formação de subprodutos em alguns casos. A realização prática do processo de acordo com a presente invenção pode fazer-se segundo o modo em cargas descontínuas, contínuo ou semicontínuo.

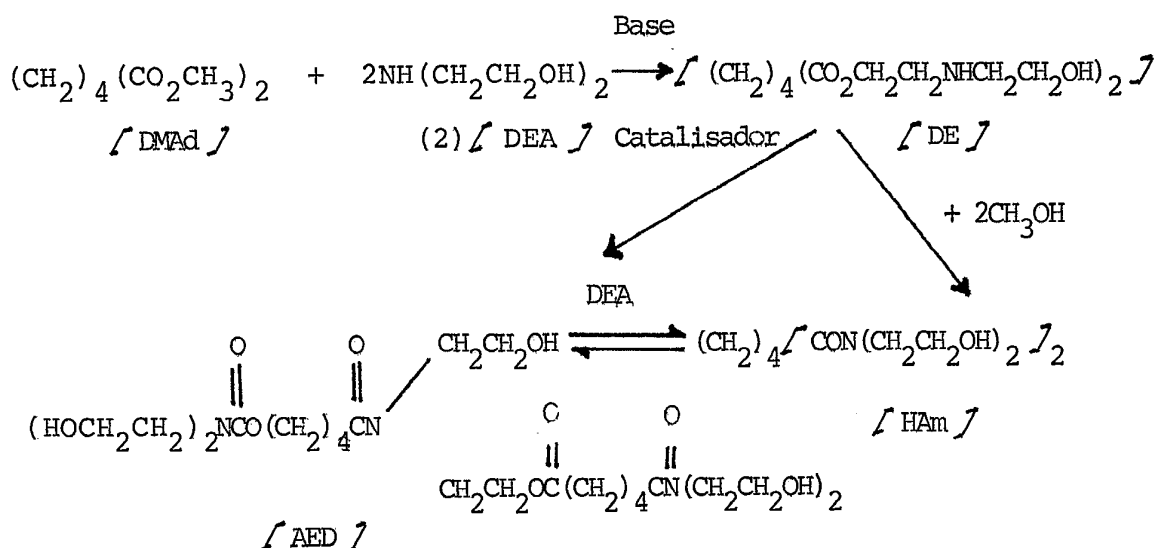
O Esquema Reaccional II, representado mais adiante, apresenta uma representação esquemática da química postulada das fases operacionais do processo envolvidas na utilização da presente invenção, em que, para fins elucidativos, se utiliza a reacção entre adipato de dimetilo (DMA<sub>d</sub>) e dietanolamina (DEA). No Esque-

4.

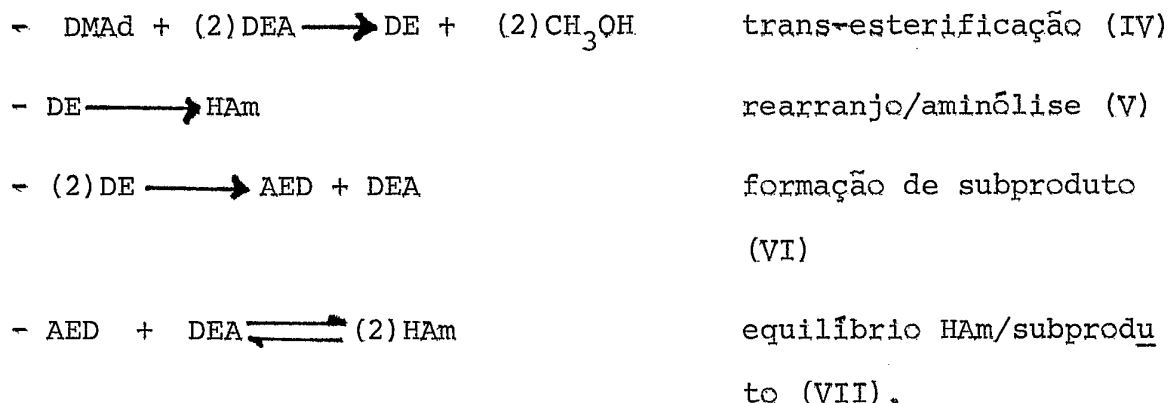
ma Reaccional II (referido mais adiante), supõe-se que a transesterificação inicial (Equação IV) catalisada pela base (KOH, ou outras bases fortes) forme os produtos intermediários de diéster teóricos (DE), juntamente com metanol. Supõe-se que os DE se transformam no produto de hidroxiamida (HAM) pretendido (Equação V) ou no dímero de amida-éster, AED (Equação VI). Este último (na presença de DEA) estabelece subsequentemente um equilíbrio com HAM (Equação VII). A formação de AED é a principal fonte de impurezas no produto final de HAM e também a principal causa do baixo rendimento de HAM.

Durante a reacção de aminólise, todos os componentes do Esquema Reaccional II estão simultaneamente presentes na solução. Quando se elimina o metanol, a HAM deve começar a "cristalizar" a partir da mistura, isto é, a formar um sólido no seio do líquido (suspensão) devido à sua menor solubilidade no meio reaccional na ausência do metanol. À medida que a HAM adicional cristaliza da mistura da suspensão fundida, o equilíbrio desloca-se no sentido de formação da HAM à custa de DEA, DE e AED, que são todos componentes indesejáveis na HAM produzida.

### ESQUEMA REACCIONAL II



4



A cristalização de HAM é relativamente lenta e, portanto, tempos de permanência prolongados tendem a produzir produto mais puro e suspensões mais viscosas. As viscosidades das suspensões devem manter-se o mais elevadas possível para maximizar o grau de pureza e o rendimento da HAM mas as viscosidades não devem ser tão grandes que a mistura reaccional solidifique completamente ("endureça"), por exemplo, seja superior a 2500 cps de viscosidade absoluta a 80° C em reactores laboratoriais em pequena escala.

A presente invenção é seguidamente esclarecida por meio de Exemplos.

#### EXEMPLOS

##### Exemplo 1

Coloca-se uma mistura de dietanolamina (DEA) (131 gramas) com hidróxido de potássio (KOH) (0,5 grama) num reactor de vidro de 500 ml e estabelece-se uma almofada de azoto. Aquece-se esta mistura a 100°C sob um vácuo de 205 mm de Hg com agitação, depois do que na mistura se introduz gota a gota adipato de dimetilo (DMAd). Adiciona-se o DMAd (106 gramas) durante o intervalo de tempo de quatro horas, durante o qual simultaneamente se



U

destila o metanol a partir da mistura reaccional. Uma hora depois de se ter completado a adiçãõ de DMAd, a mistura reaccional assume a aparência de uma suspensão branca e espessa. Mantém-se a suspensão a  $100 - 103^{\circ} \text{C}$  durante 1,75 horas adicionais. Isola-se o produto da HAM despejando a suspensão numa cápsula de alumínio a  $20 - 25^{\circ} \text{C}$ .

### Exemplo 2 (comparativo)

Procedendo de acordo com uma maneira de proceder semelhante à que se descreveu no Exemplo 1, repete-se a aminólise e mantém-se a temperatura do reactor igual a  $93^{\circ}\text{C}$ , de tal maneira que a mistura reaccional mantenha o seu carácter homogêneo sem se formar uma suspensão depois da adiçãõ de DMAd. Despeja-se então a solução reaccional numa cápsula de alumínio a  $20 - 25^{\circ} \text{C}$  para isolar o produto de HAM.

Os dados analíticos sobre os produtos de HAM obtidos pelos processos do Exemplo 1 (de acordo com a presente invenção) e do Exemplo 2 (técnica anterior/comparativo) estão reunidos no Quadro I seguinte:

#### QUADRO I

	<u>Exemplo 1 de acordo com a presente invenção</u>	<u>Exemplo 2 Comparativo</u>
Aspecto físico	sólido branco como giz de escoamento livre	Sólido branco, pegajoso
% de DEA Residual	5,3	9,0
Ponto de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ):	124	117

U.

Exemplo 3

Procedendo de maneira semelhante à que se descreveu no Exemplo 1, coloca-se uma mistura de dietanolamina (DEA) (129 gramas) e de t-butoxido de potássio (2,4 gramas) num reactor de vidro de 500 ml e recobre-se com uma almofada de azoto. Depois de se ter adicionado DMAd (106 gramas) e destilado o metanol, aumenta-se a temperatura da mistura reaccional para 108-110°C e mantém-se durante trinta minutos para transformar lentamente a HAM para seu estado fundido. Faz-se então descer a temperatura para 87°C durante o intervalo de tempo de vinte e cinco minutos, temperatura à qual se obtém de novo uma suspensão espessa. Retiram-se amostras de reactor em cada fase operacional deste processo, deixam-se arrefecer e solidificam-se para produzir a HAM. As condições experimentais e os dados analíticos obtidos das amostras retiradas durante a sequência são reunidos no Quadro 2 seguinte:

U.

QUADRO 2

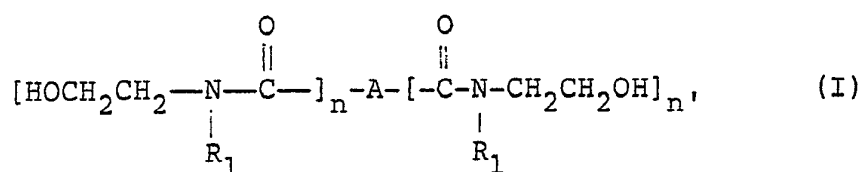
<u>Tempo</u> <u>(min)</u>	<u>Temp.</u> <u>(°C)</u>	<u>Operação/Comentários</u>	<u>% de HAM</u>	<u>% de DEA</u>	<u>AED/HAM</u>
0	84	Inicia-se a adição de DMA <sub>d</sub>			
30	79	Mistura reaccional turva			
50	84	Formação de suspensão, temperatura aumentou			
60	108	Adição de DMA <sub>d</sub> completa			
75	110	Suspensão espessa (A)	90,4	1,7	0,043
90	109	Suspensão espessa (B)	90,8	1,6	0,044
120	109	Suspensão mais fina (C)	90,0	1,9	0,056
150	108	Turva, ausência de suspensão (D)	84,8	2,4	0,064
180	108	Turva, ausência de suspensão (E), temperatura desceu	83,1	3,1	0,085
205	87	Suspensão (F)	90,0	1,6	0,042

(As proporções de HAM e AED/HAM são determinadas por análise de cromatografia em fase líquida sob alta pressão)

Os valores mostram que as condições de "suspensão" (amostras A, B, C e F) originam produtos de elevada pureza (90+% de HAM, <2% de DEA, menor proporção de AED/HAM), enquanto as condições de "massa fundida" (amostras D e E), que representam a técnica anterior comparativa, originam um produto com menor grau de pureza (<85% de HAM, >2% de DEA, maior proporção de AED/HAM).

# REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de hidroxiamidas de fórmula geral



na qual

o símbolo n representa um número inteiro de 1 a 10;

o símbolo n' representa 0 ou um dos números inteiros 1 ou 2;

o símbolo A representa uma ligação, um radical

4.

orgânico polivalente ou, quando  
o símbolo  $n'$  representa zero, o símbolo A pode  
representar um radical orgânico monovalente es-  
colhido de um grupo alquilo saturado ou não sa-  
turado, arilo, carboxi-alcenilo inferior, alco-  
xi inferior-carbonil-alcenilo inferior; e  
o símbolo  $R_1$  representa um átomo de hidrogénio  
ou um radical alquilo inferior ou hidroxialqui-  
lo inferior;

caracterizado pelo facto de se fazer reagir um éster de alquilo  
de um ácido carboxílico com uma alcanolamina a uma certa tempe-  
ratura reaccional;

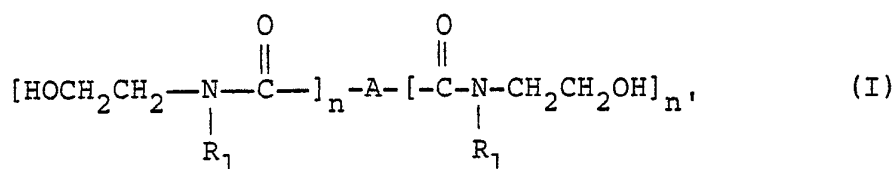
de se remover o composto alcoólico obtido como subproduto à pres-  
são atmosférica ou sob uma pressão reduzida;

de se controlar a temperatura da mistura reaccional bruta até a  
hidroxiamida cristalizar para formar uma suspensão;

de se manter a suspensão na mistura reaccional por controlo de  
temperatura (por exemplo a um valor compreendido entre cerca de  
25°C e cerca de 200°C, preferivelmente entre cerca de 80°C e cer-  
ca de 115°C) durante cerca de 15 minutos até cerca de 12 horas  
(preferivelmente entre cerca de 1 e cerca de 3 horas); e de  
se isolar a hidroxiamida.

2.- Processo para a preparação de um composto de hi-  
droxiamida de fórmula geral

4.



na qual

o símbolo  $n$  representa um número inteiro de 1 a 10;

o símbolo  $n'$  representa 0 ou um dos números inteiros 1 ou 2;

o símbolo A representa uma ligação, um radical orgânico polivalente ou, quando

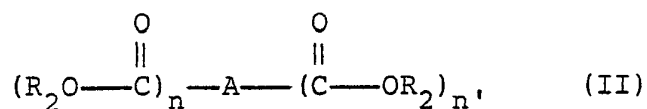
o símbolo  $n'$  representa zero,

o símbolo A pode representar um átomo de hidrogênio ou um radical orgânico monovalente; e

o símbolo  $\text{R}_1$  representa um átomo de hidrogênio ou um radical alquilo inferior ou hidroxialquilo inferior;

caracterizado pelo facto de compreender:

fazer-se reagir um composto de fórmula geral



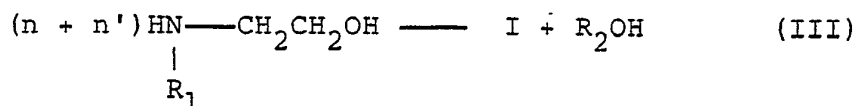
na qual

os símbolos A,  $n$  e  $n'$  têm os significados definidos antes; e

o símbolo  $\text{R}_4$  representa um radical alquilo inferior;

U.

com um composto de fórmula geral



na qual

os símbolos  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $n$  e  $n'$  têm os significados definidos antes;

a uma temperatura compreendida no intervalo desde a temperatura ambiente até cerca de  $200^\circ\text{C}$ , opcionalmente na presença de um catalizador;

controlar-se a temperatura de maneira a fazer cristalizar o produto de fórmula geral

(I) e obter-se uma suspensão;

manter-se a suspensão mediante controlo da temperatura e agitação durante um intervalo de tempo compreendido entre 0,25 hora até pelo menos cerca de 12 horas; e  
isolar-se o composto de hidroxiamida.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de o símbolo A representar uma ligação, um átomo de hidrogénio ou um radical orgânico monovalente ou polivalente escolhido entre um radical alquilo saturado ou insaturado, arilo, carboxi-alcenilo inferior ou alcoxi inferior-carbonil-alcenilo inferior;  
o símbolo  $\text{R}_1$  representar um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo inferior ou hidroxialquilo inferior;

4.

o símbolo n representar o número inteiro 1 ou 2; e  
o símbolo n' representar 0 ou um dos números inteiros 1 ou 2.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se controlar a temperatura da suspensão de maneira a ficar compreendida entre cerca de 25°C e cerca de 200°C.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de se controlar a temperatura da suspensão de maneira a ficar compreendida entre cerca de 80°C e cerca de 115°C.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se manter a suspensão durante entre cerca de 1 e cerca de 3 horas.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se solidificar o composto de hidroxiamida por floculação, por formação de grânulos, por evaporação do dissolvente em torre ("prilling"), por secagem em secador de pulverização ou por vazamento.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o símbolo A re



presentar um radical alquilenos  $C_2-C_8$ ; o símbolo  $R_1$  representar um radical hidroxialquilo inferior e os símbolos  $n$  e  $n'$  representarem, cada um, o número 1.

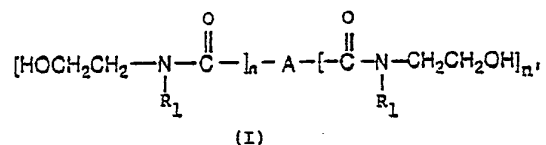
O Agente Oficial da Propriedade Industrial:

*nylon*

# R E S U M O

## "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROXIAMIDAS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de hidroxialquilamidas sólidas de fórmula geral



fazendo reagir ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos com alcanolaminas a temperaturas de reacção controladas, eliminando o álcool obtido como subproduto, controlando a temperatura da mistura reaccional para formar uma suspensão, mantendo a suspensão e recuperando as hidroxialquilamidas sólidas.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial.

*Raymond*