República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0611056-8 A2**

BRPI0611056A2

(22) Data de Depósito: 02/06/2006
(43) Data da Publicação: 22/02/2011
(RPI 2094)

(51) Int.Cl.:
C07D 251/70

(54) Título: **PROCESSO PARA A ELABORAÇÃO DE UMA MISTURA DE REAÇÃO ALCANÓLICA**

(30) Prioridade Unionista: 06/06/2005 DE 10 2005 025 899.9

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): Andreas Eichfelder, Georg Sieder, Günter Scherr, Hermann Ascherl, Jörg Schneider, Jürgen Ciprian, Martin Reif, Rainer Ehrhardt, Stefan Hirsch, Thomas Holtmann

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006062861 de 02/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/131498de 14/12/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA A ELABORAÇÃO DE UMA MISTURA DE REAÇÃO ALCANÓLICA. A invenção refere-se a um processo para o tratamento de uma istura de reação alcoólica produzida durante a preparação de lcoxicarbonilaminotriazinas e compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, pelo menos um éster carbônico cíclico e/ou acíclico, pelo menos um C_1-C_{13} alcanol, que opcionalmente compreende um ou dois átomos de oxigénio na forma de ligações de éter, e é opcionalmente substituído por C_1-C_4 alquil e/ou hidroxila, e pelo menos um alcóxido de metal alcalino ou alcóxido de metal alcalino terroso, com ou sem melamina e com ou sem catalisador, no qual os componentes polares e/ou iônicos são removidos por extração com um extrator polar que não é completamente miscível com a fase orgânica presente na mistura de reação, dando uma fase alcoólica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, e uma fase polar compreendendo um extrator com componentes polares e/ou iônicos dissolvidos nele.

"PROCESSO PARA A ELABORAÇÃO DE UMA MISTURA DE REAÇÃO ALCANÓLICA"

A presente invenção refere-se a um processo para a elaboração de uma mistura de reação alcanólica que é obtida na preparação de alcoxicarbonilaminotriazinas e compreende pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, pelo menos um éster carbônico cíclico e/ou acíclico, pelo menos um C_1-C_{13} alcanol, que opcionalmente compreende um ou dois átomos de oxigênio na forma de ligações de éster e é opcionalmente substituído por C_1-C_4 alquil e/ou hidroxila, e também pelo menos um alcóxido de metal alcalino ou alcóxido de metal alcalino terroso, com ou sem melamina e com ou sem catalisador.

A preparação de alcoxicarbonilaminotriazinas pela reação de triazinas, por exemplo, melamina, com ésteres carbônicos na presença de uma base é conhecida, por exemplo, da EP-A 0 624 577. Nesta preparação, melamina é geralmente reagida com um éster carbônico na presença do alcanol originário do éster carbônico e na presença de um alcóxido de metal alcalino baseado no álcool originário do éster carbônico como uma base. Para elaboração, um ácido mineral é adicionado à mistura de reação para neutralização. Os ácidos adequados mencionados são ácido fosfórico, ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico. A alcoxicarbonilaminotriazina é subseqüentemente obtida por uma extração com um solvente orgânico e pela evaporação do solvente. Alternativamente, após a adição do ácido, um sólido é isolado por filtração e é então lavado e seco.

A WO-A 03/035628 descreve um processo para a preparação de alcoxicarbonilaminotriazinas, em que a mistura de reação é elaborada primeiro pela neutralização com um ácido preferivelmente aquoso. Os ácidos adequados mencionados são ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou misturas destes, mas também ácido fórmico. Após a adição do ácido à mistura de reação, uma fase aquosa e uma fase alcanóica são formadas e são

separadas entre si. A fase alcanólica compreende a alcoxicarbonilaminotriazina. Para aumentar a concentração de uma alcoxicarbonilaminotriazina, a fase orgânica é concentrada após a remoção da fase aquosa.

Um processo correspondente para a elaboração de uma mistura de reação compreendendo alcoxicarbonilaminotriazina é também descrito na WO-A 2004/054990.

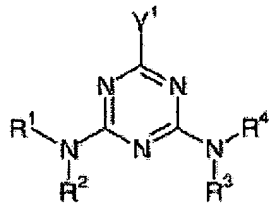
A WO-A 2004/041922 descreve um processo de preparação e elaboração para reticulantes de carbamato-melamina-formaldeído. Neste processo, a elaboração é da mesma forma efetuada pela adição de um ácido, por exemplo, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido clorídrico ou misturas destes. O sal formado na neutralização é removido por filtração e lavagem com água.

É um objeto da presente invenção fornecer um processo de elaboração de uma mistura de reação alcanólica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, que permite a remoção de sais e de quaisquer outros componentes polares de uma mistura de reação compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, e também a influência controlada de uma pluralidade de componentes de diferentes polaridade na mistura de reação sem grande complexidade de aparelho.

O objeto é alcançado por um processo para a elaboração de uma mistura de reação alcanólica que é obtida na preparação de alcoxicarbonilaminotriazinas e compreende pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, pelo menos um éster carbônico cíclico e/ou acíclico, pelo menos um C_1-C_{13} alcanol que opcionalmente compreende um ou dois átomos de oxigênio como ligações de éter e é opcionalmente substituído por um C_1-C_4 alquil e/ou hidroxila, e também pelo menos um alcóxido de metal alcalino ou alcóxido de metal alcalino terroso, com ou sem melamina e com ou sem catalisador, nos quais componentes polares e/ou

iônicos são removidos por extração com um extrator polar que não é inteiramente miscível com a fase orgânica presente na mistura de reação, para obter uma fase alcanólica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina e uma fase polar compreendendo um extrator com componentes polares e/ou iônicos dissolvidos aí.

As alcoxicarbonilaminotriazinas preferidas são aquelas da fórmula geral (I)



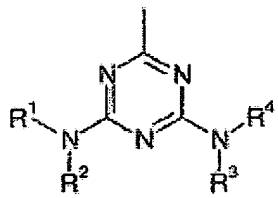
(I)

em que os símbolos e índices são, cada um, definidos como a seguir:

Y^1 é hidrogênio, C_1-C_4-alquil, fenil opcionalmente substituído por C_1-C_4-alquil, C_1-C_4-alcoxi, ou halogênio, ou um radical da fórmula NR^5R^6 e

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 e R^6 são, cada um, independentemente, hidrogênio ou um radical da fórmula COOX ou X, ou selecionado do grupo de $(-CH_2-O)_l-H$, $(-CH_2-O)_l-R$, $(-CH_2-O)_k-CH_2-N(Z)-Q$ e $(-CH_2-O)_k-CH_2-N(Z)-Q$, onde:

- k é de 0 a 10, preferivelmente de 1 a 5, mais preferivelmente 1 ou 2 e em particular 1, e I é de 1 a 10, preferivelmente de 1 a 5, mais preferivelmente, 1 ou 2, e em particular 1,
- R é selecionado do grupo de alquil, cicloalquil e alquilaril, onde os grupos R compreendem preferivelmente menos que 13 átomos de carbono e R é preferivelmente um C_1-C_{13}-alquil e mais preferivelmente metil ou butil,
- Q é um radical triazina da fórmula geral (II)



(II)

- X é C_1-C_{13}-alquil, cuja cadeia de carbonos pode ser interrompida por 1 ou 2 átomos de oxigênio não adjacentes em função éter e/ou substituída por hidroxila, ou é C_3-C_6 alquenil, e

- Z é um radical R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ou R^6 como definido acima, e

pelo menos um dos radicais R^1 a R^4 ou, quando Y^1 for NR^5R^6, pelo menos um dos radicais R^1 a R^6, é COOX.

C_1-C_4-Alquil é, por exemplo, metil, etil, propil, isopropil, butil, sec-butil ou terc-butil.

Fenil opcionalmente substituído por C_1-C_4-alquil, C_1-C_4-alcoxi ou halogênio é, por exemplo, fenil, 2-, 3- ou 4-metilfenil, 2-, 3- ou 4-etilfenil, 2,4-dimetilfenil, 2-, 3- ou 4-metoxifenil, 2-, 3- ou 4-etoxifenil, 2,4-dimetoxifenil, 2-, 3- ou 4-fluorofenil ou 2-, 3- ou 4-clorofenil.

C_1-C_{13}-Alquil, cuja cadeia de carbonos pode ser interrompida por 1 ou 2 átomos de oxigênio não adjacentes em função éter e/ou substituída por hidroxila, é, por exemplo, pentil, isopentil, neopentil, terc-pentil, hexil, 2-metilpentil, heptil, octil, 2-etilhexil, isooctil, nonil, isononil, decil, isodecil, undecil, dodecil, tridecil, isotridecil, 2-metoxietil, 2-etoxietil, 2-propoxietil, 2-butoxietil, 2- ou 3-metoxipropil, 2- ou 3-etoxipropil, 2- ou 3-propoxipropil, 2- ou 4-metoxibutil, 2- ou 4-etoxibutil, 3,6-dioxaheptil, 3,6-dioxaoctil, 3,7-dioxaoctil, 4,7-dioxaoctil, 2- ou 3-butoxipropil, 2- ou 4-butoxibutil, 2-hidroxietil, 2- ou 3-hidroxipropil, 2- ou 4-hidroxibutil, 3-hidroxibut-2-il. (Os nomes acima isooctil, isononil, isodecil e isotridecil são nomes comuns e derivam dos álcoois obtidos do processo oxo - cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a. Edição, Vol. A1, páginas 290 a 293, e também Vol. A10, páginas 284 e 285).

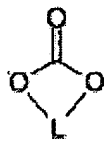
C_3-C_6 Alquenil é, por exemplo, alil, metalil, etalil, 2-, 3- ou 4-penten-1-il ou 2-, 3-, 4- ou 5-hexen-1-il.

C_1-C_{13}-Alcanol que opcionalmente compreende um ou dois átomos de oxigênio não adjacentes na forma de ligações de éster e é opcionalmente substituído por C_1-C_4 alquil e/ou hidroxila é, por exemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol, terc-pentanol, hexanol, 2-metilpentanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, isobutanol, nonanol, isononanol, decanol, isopenanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, isotridecanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, 2- ou 3-metoxipropanol, 2- ou 3-etoxipropanol, 2- ou 3-propoxipropanol, 2- ou 4-metoxibutanol, 2- ou 4-etoxibutanol, 3,6-dioxaheptanol, 3,6-dioxaoctanol, 3,7-dioxaoctanol, 4,7-dioxaoctanol, 2- ou 3-butoxipropanol, 2- ou 4-butoxibutanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 3-oxa-5-hidroxipentanol, 3,6-dioxa-8-hidroxioctanol, 3-oxa-5-hidroxi-2,5-dimetilpentanol ou 3,6-dioxa-8-hidroxi-2,5,8-trimetiloctanol.

O C_1-C_{13}-alcanol que opcionalmente compreende um ou dois átomos de oxigênio não adjacentes na forma de ligações de éster e é opcionalmente substituído por C_1-C_4 alquil e/ou hidroxila é mais preferivelmente selecionado dentre metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol, terc-pentanol, hexanol, 2-metilpentanol e heptanol ou misturas destes.

Preferência muito particular é dada para butanol, isobutanol, sec-butanol e terc-butanol, e para misturas de metanol e butanol.

Um éster carbônico cíclico é um carbonato da fórmula geral (III)



(III)

em que:

L é etileno, 1,2- ou 1,3-propileno ou 1,2-, 1,4-, 2,3- ou 1,3-butileno.

Os ésteres carbônicos acíclicos são, por exemplo, diaril carbonato, dialquil carbonato, aril alquil carbonato e dialquenil carbonato. O éster carbônico acíclico é preferivelmente selecionado de carbonatos da fórmula geral (IV)

$$Z^1O\text{-}CO\text{-}OZ^2 \qquad (IV)$$

em que:

Z^1 e Z^2 são, cada um, independentemente, alquil, cicloalquil e aril. Os radicais Z^1 e Z^2 preferivelmente compreendem menos que 13 átomos de carbono. Mais preferivelmente, Z^1 e Z^2 são um C_1-C_6 alquil e, particularmente, metil ou butil.

Os dialquil carbonatos preferidos são dimetil carbonato, dietil carbonato, dipropil carbonato, dibutil carbonato e metil butil carbonato.

Os aril alquil carbonatos são metil fenil carbonato ou butil fenil carbonato.

Os diaril carbonatos preferidos são, por exemplo, difenil carbonato, di(para-tolil) carbonato, di(α-naftil) carbonato ou di(β-naftil) carbonato.

Um dialquenil carbonato é dialil carbonato.

Os ésteres carbônicos particularmente preferidos são dimetil carbonato, dietil carbonato, dibutil carbonato, metil butil carbonato, difenil carbonato, propileno carbonato ou misturas destes.

Os alcóxidos de metal alcalino ou de metal alcalino terroso adequados são, por exemplo, sais de lítio, sódio, potássio, magnésio ou cálcio dos alcanóis designados em detalhes acima. O uso de metóxidos de metal alcalino, especialmente de metóxido de sódio, é preferido. O alcóxido de metal alcalino ou metal alcalino terroso pode ser usado em estado sólido ou

em forma dissolvida ou suspensa.

Os solventes/diluentes preferidos são, neste caso, especialmente os álcoois designados em detalhes acima, sozinhos ou como uma mistura entre si. Contudo, outros diluentes inertes costumeiros *per se* podem ser usados.

Os catalisadores que podem estar presentes na mistura de reação são catalisadores que são usados para preparar a alcoxicarbonilaminotriazina. Tais catalisadores são, por exemplo, catalisadores de transferência de fase, como descrito em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a. Edição, Vol. A19, páginas 239 a 248. Outros catalisadores podem ser sais de metal ou complexos, preferivelmente, óxidos, calcogenatos, carbonatos ou halogenetos dos metais alcalinos, metais alcalinos terrosos ou metais de transição. Menção deve ser feita aqui em particular a cloreto de lítio, cloreto de magnésio ou carbonato de sódio.

Os componentes iônicos que estão presentes na mistura de reação são geralmente sais dissociados. De acordo com a presente invenção, eles são removidos pela extração com um extrator polar que não é inteiramente miscível com a fase orgânica presente na mistura de reação.

Além disso, os componentes polares podem, de acordo com a presente invenção, ser removidos da mistura de reação pela extração com o extrator polar que não é inteiramente miscível com a fase orgânica presente na mistura de reação.

Os sais na mistura de reação podem formar, por exemplo, quando ácido for adicionado à mistura de reação alcanólica para neutralização ou quando a mistura de reação alcanólica for introduzida em um ácido. O ácido pode estar em forma concentrada ou diluída com água. Uma distribuição uniforme do ácido na mistura de reação é alcançada assegurando-se uma misturação adequada durante a adição medida do ácido.

Para neutralizar a mistura de reação, todos os ácidos orgânicos e inorgânicos disponíveis industrialmente podem ser usados em qualquer concentração, preferivelmente como soluções aquosas com 30-85% em peso. Preferência é dada para o uso de ácidos minerais cujos sais têm uma alta solubilidade em água, tais como ácido nítrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. Um outro ácido adequado é ácido fórmico. De acordo com a presente invenção, preferência particular é dada para o uso de ácido nítrico.

A extração é realizada com um extrator polar que não é inteiramente miscível com a fase orgânica para obter uma fase alcanólica compreendendo alcoxicarbonilaminotriazina e uma fase polar que compreende um extrator com componentes iônicos e/ou polares dissolvidos nele. Neste contexto, não completamente miscível significa que duas fases com composição diferente se formam, e não completamente miscível é também entendido como significando que o extrator e a fase orgânica não se misturam completamente. Um extrator preferido é água, e preferência particular é dada para água completamente desmineralizada.

Em adição ao extrator polar, os auxiliares de separação podem ser adicionados na extração, como descrito, por exemplo, em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6a. Edição, 2000 Electronic Release, Seção: Emulsão, Capítulo 6, Breaking of Emulsions. Os auxiliares de separação de fase são, por exemplo, solventes orgânicos, substâncias com caráter tensoativo, tais como condensados de ácido fenolsulfônico, poliiminas ou poliacrilatos, quebradores de emulsão e desemulsificantes. Os sais podem também ser usados em certos casos. Os auxiliares de separação de fase adequados de acordo com a presente invenção são, por exemplo, Baker Petrolite, Sugar Land, Texas ou Sokalan® CP, Sokalan® CP5, Sokalan® CP9 e Sokalan ® HP25 da BASF AG, Ludwigshafen. Contudo, preferência é dada para não se usar quaisquer auxiliares de separação de fase.

Quando uma neutralização da mistura de reação alcanólica for

realizada, esta e a remoção por extração dos sais formados pela neutralização podem ser realizadas em uma etapa ou em etapas de processo separadas. Preferência é dada para a efetuação da neutralização e para a remoção dos sais formados pela neutralização em duas etapas.

Para a extração, o aparelho conhecido por aqueles versados na técnica, por exemplo, unidades de misturador / decantador, colunas com ou sem entrada de energia ou extratores que são baseados no princípio de separação de campo centrífugo, podem ser usados. Uma unidade de misturador/decantador compreende geralmente uma unidade misturadora, tal como um vaso agitado, uma bomba de misturação, um bocal ou um misturador estático/dinâmico. A unidade de "misturador/decantador" também compreende um separador que é geralmente designado como um vaso horizontal com ou sem partes internas.

As colunas adequadas que podem ser usadas para a extração são, por exemplo, colunas com recheio estruturado ou recheio aleatório, ou colunas com bandeja de peneira. As colunas de bandeja de peneira adequadas são, por exemplo, também colunas de bandeja de peneira de fluxo cruzado. Os recheios aleatórios usados podem ser recheios aleatórios conhecidos por alguém versado na técnica. Tais recheios aleatórios são descritos, por exemplo, em Klaus Sattier, Termische Trennverfahren [Thermal separating processes], 2a. Edição, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995, páginas 226 a 229.

Os recheios estruturados adequados são ordenados ou não ordenados. Tais recheios estruturados são, por exemplo, recheios estruturados, recheios lamelares, tecidos, entrelaçados de laços estirados ou entrelaçados de laços conformados.

Os recheios aleatórios, recheios estruturados ou bandejas de peneira podem ser fabricados de metal ou plástico. Devido às boas propriedades de umectação de metais, preferência é dada para o uso de metal

como o material para os recheios aleatórios, recheios estruturados ou bandejas de peneiras quando a fase de lavagem for selecionada como a fase contínua. Os metais particularmente adequados são aços inoxidáveis.

Em adição à operação das colunas com recheios aleatórios, recheios estruturados ou bandejas com ou sem pulsação, é também concebível usá-los sem partes internas, por exemplo, como uma coluna de aspersão. Exemplos de colunas de extração comercial com sistemas de agitador mecânico são extratores de disco rotativo, colunas de Old-Rushton, extratores de Kühni, extratores de célula agitada, extratores de Graesser. Contudo, é também possível se usar extratores centrífugos, por exemplo, extratores de Podbielniak ou extratores de Lurgi-Westfalia.

Na extração, a fase de lavagem compreendendo o extrator polar que não é inteiramente miscível com a fase orgânica pode formar a fase contínua ou a fase dispersa da extração. Em uma forma preferida da extração, a fase de lavagem forma a fase contínua.

Em adição ao uso de um aparelho de extração único, é também possível se realizar a extração em uma pluralidade de aparelhos. Neste caso, uma combinação de diferentes tipos de aparelho pode também ser usada. Uma combinação preferida é formada por uma unidade de misturador/decantador e uma coluna com um recheio aleatório. Em uma forma de realização preferida, a extração é realizada em uma coluna com recheio estruturado.

Na extração, a relação de fases de fase polar para orgânica está dentro de uma faixa de 0,1 a 2. Preferência é dada para uma relação de fases na faixa de 0,15 a 1,5, mais preferivelmente de 0,2 a 1, e particularmente, de 0,3 a 0,5.

Quando uma coluna com recheio estruturado for usada para extração, em uma forma de realização preferida, a fase polar é preferivelmente retirada como o extrato pelo fundo da coluna; o refinado, a fase orgânica, preferivelmente corre como um transbordo livre. O conteúdo de

fase estranha, i.e., o alcanol, no extrato é preferivelmente removido por um entrelaçado de plástico de laços estirados no fundo da coluna.

Quando água for usada como o extrator polar, o conteúdo da fase estranha, i.e., o conteúdo de água não dissolvido, no refinado após a separação de fases é geralmente cerca de 1 por cento.

O refinado compreende o produto desejado. Se o conteúdo de componentes polar e iônico no refinado for maior que a especificação do produto requerido, é possível, em uma forma de realização preferida, se reciclar o refinado na alimentação. Neste caso, o refinado pode, por exemplo, ser alimentado diretamente na alimentação para a extração ou reciclado para um vaso de armazenamento, do qual a extração é alimentada.

Os componentes polar e iônico são, por exemplo, sais de metal alcalino ou de metal alcalino terroso, alcóxidos de metal alcalino ou de metal alcalino terroso, ácido, mono- e/ou diésteres cíclicos ou acíclicos de ácido carbônico, alcan(odi)óis e também derivados de melamina polares. Os alcanodióis são, por exemplo, glicol e propanodiol; derivados de melamina polares são, por exemplo, melamina, mono- e dialcoxicarbonilaminotriazinas.

A possibilidade de remover mono- e dialcoxicarbonilaminotriazinas do refinado pela extração torna possível se ajustar, em uma maneira controlada, as relações de alcoxicarbonilaminotriazinas diferentes no refinado.

A extração na coluna com recheio estruturado é realizada geralmente como uma extração em contra-corrente. Em uma forma de realização particularmente preferida, isto é feito pela alimentação do extrator polar acima do recheio e da mistura de reação alcanólica abaixo do recheio. Dentro da coluna, o extrator polar assim flui através do recheio na direção do fundo da coluna e a mistura de reação alcanólica através do recheio na direção do topo da coluna. A mistura de reação alcanólica e o extrator polar se misturam no recheio, e os sais presentes na mistura de reação alcanólica são

passados para o extrator polar e assim removidos da mistura de reação alcanólica.

A temperatura na qual a extração é realizada está preferivelmente na faixa de 10 a 90°C, mais preferivelmente na faixa de 15 a 50°C.

Uma pressão preferida na qual a extração é realizada é a pressão ambiente. Contudo, é também possível se realizar a extração em uma pressão abaixo da pressão ambiente ou então em uma pressão elevada. Quando a extração for realizada em pressão elevada, a pressão está preferivelmente na faixa de 1 a 10 bar.

Quando o pH da mistura de reação se desviar de um pH desejado, ele pode ser ajustado pela adição de um ácido ou de uma base. O pH da mistura de reação deve geralmente estar entre 2 e 8, preferivelmente entre 2 e 7, e mais preferivelmente entre 4,2 e 6,5. O pH pode ser ajustado antes da extração ou durante a extração.

No caso de um pH muito baixo, ele pode ser aumentado pela adição de uma base. Todas as bases são adequadas para este propósito. Preferência é dada para o uso de NaOH ou amônia aquosa (NH_4OH em uma solução aquosa). Preferência é dada para amônia aquosa.

Um pH muito alto pode ser diminuído até o valor desejado pela adição de um ácido. Os ácidos adequados para este propósito são ácido minerais e orgânicos. Preferência é dada para ácidos orgânicos e preferência particular para ácido fórmico.

Em uma forma de realização, os componentes iônicos presentes na mistura de reação pode, adicionalmente ser removidos por uma troca de íons sobre uma trocadora de cátions e/ou trocadora de ânions. A troca de íons pode ser realizada antes da extração ou após a mesma.

A trocadora de cátions e/ou a trocadora de ânions podem estar presentes, por exemplo, como trocadora(s) de íons de leito fixo. É também

possível que a trocadora de cátions e/ou a trocadora de ânions estejam presentes como grânulo. A trocadora de cátions e/ou a trocadora de ânions podem estar presentes em um vaso, por exemplo, um tanque agitado, uma coluna ou em outro aparelho conhecido por aqueles versados na técnica. A trocadora de cátions e/ou a trocadora de ânions estão preferivelmente presentes em uma coluna.

Em uma outra formas de realização, é também possível se alimentar a trocadora de cátions e/ou a trocadora da ânions como grânulo ao reator no qual reator a alcoxicarbonilaminotriazina é preparada. O reator, neste caso, é preferivelmente um tanque agitado.

Em uma forma de realização preferida, os íons de metal alcalino e/ou metal alcalino terroso são removidos da mistura de reação alcanólica com um trocador de cátions.

É também possível se remover ânions com um trocador de ânions. Por exemplo, a mistura de reação pode compreender íons nitrato, sulfato ou fosfato ou então os ânions de ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico, como resultado da neutralização da mistura de reação com um ácido, e são removidos pela troca iônica com o trocador de ânions.

A regeneração do trocador de ânions carregado é efetuada preferivelmente com álcali mineral diluído. Particularmente adequada para a regeneração do trocador de ânions é solução de hidróxido de sódio 5-25%.

A trocadora de cátions é regenerada preferivelmente com ácido minerais diluídos. Um ácido mineral adequado é, por exemplo, ácido clorídrico 5-30%.

Para passar através de vários ciclos, a resina de troca de ânions e a resina de troca de cátions são geralmente pré-tratadas com um solubilizante entre as fases orgânica e polar. Para este fim, o trocador de íons é enxaguado com uma substância que tem uma polaridade que está entre a polaridade da fase orgânica e da fase polar e é preferivelmente miscível com

ambas as fases. Por exemplo, metanol é adequado como um solubilizante quando butanol estiver na fase orgânica, e água é a fase polar. Em adição, a uma regeneração da resina de troca iônica, é também concebível se descartar a resina carregada sem regeneração.

As trocadoras de ânions adequadas de acordo com a presente invenção são, por exemplo, resinas de troca de ânions fortemente básicas. Preferência é dada para resinas de poliestireno reticuladas ou copolímeros de estireno-divinilbenzeno com aminas terciárias ou quaternárias como grupos funcionais e íons de OH^- como íons de troca. Os íons de troca são entendidos como significando os íons que são ligados aos grupos funcionais e são trocados pelos íons a serem removidos do líquido. Em trocadores de ânions comercialmente disponibilizados, os grupos funcionais estão geralmente presentes como sais. Nestes trocadores de ânions, os íons Cl^-, por exemplo, são ligados ao grupo funcional. De forma a ser capaz de usar as trocadoras de ânions, ele neste caso é geralmente primeiro pré-tratado com NaOH, de forma a trocar os íons de Cl^- pelos íons OH^-. Os trocadores de ânions comercialmente disponibilizados adequados são, por exemplo, Lewatit® MP62, Lewatit® MP64 ou Lewatit® MP 600 WS da Bayer AG, ou então Amberjet® 4200 CL ou Ambersep® 900 OH da Rohm & Mas Co. Para a remoção de íons nitrato, preferência é dada para Ambersep® 900 OH e Lewatit® MP 600 WS, preferência particular para Ambersep® 900 OH.

Os trocadores de cátions adequados são, por exemplo, resinas trocadoras de cátions fortemente ácidas baseadas em uma matriz de poliestireno reticulada ou uma matriz de copolímero de estireno-divinilbenzeno e ácido sulfônico como o grupo funcional com íons H^+ como íons de troca. Em geral, as trocadoras de cátions, assim como as trocadoras de ânions, estão em sua forma de sal quando comercialmente disponibilizados. De forma a ser capaz de usar a trocadora de cátions, ela é então geralmente pré-tratada com um ácido, por exemplo, ácido sulfúrico, de forma a trocar os

cátions do sal para os íons H^+. As trocadoras de cátions adequadas comercialmente disponibilizadas são, por exemplo, Lewatit® 52528 ou Lewatit Monoplus® S100 da Bayer AG, Amberlyst® 40 WET e Amberjet© 1500 H da Rohm & Haas Co., e também Dowex® N306 da Dow Chemical Co. para a remoção de íons de sódio, por exemplo, preferência é dada ao uso de Amberlyst® 40 WET e Amberjet® 1500 H.

A trocadora de cátions e a trocadora de ânions podem ser usadas juntos na forma de uma mistura, individualmente ou nas etapas ou estágios conectados em série. As combinações de trocadoras de ânions e trocadoras de cátions comercialmente disponibilizadas adequadas são, para a remoção de sais de nitrato, Ambersep® 900 OH ou Amberjet® 4200 como o trocadora de ânions e Lewatit® S2528 como o trocadora de cátions. Preferência é dada para a combinação de Ambersep® 900 OH e Lewatit® S2528.

A mistura de reação alcanólica pode ser contatada com o trocador de cátions e/ou trocador de ânions, por exemplo, pela adição da trocadora de cátions e/ou trocadora de ânions à mistura de reação, por exemplo, no reator ou em um vaso agitado, ou por fluxo da mistura de reação através de um trocador de íons contínuo, em cujo caso o trocador de íons está presente, por exemplo, como um recheio em um leito fixo.

A adição da resina de troca de íons no vaso de reação é possível especialmente quando a pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina for preparada em batelada. Neste caso, preferência é dada para a efetuação da preparação da pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina e, se apropriado, da neutralização da mistura de reação e da remoção dos sais por troca de íons no mesmo vaso.

Em uma forma de realização, o processo pode compreender, como uma etapa adicional, a concentração da fase orgânica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina.

A concentração pode ser efetuada por processos térmicos ou mecânicos. Os processos térmicos adequados para a concentração são, por exemplo, evaporação, destilação, retificação, secagem, preferivelmente secagem por aspersão ou cristalização. Os processos mecânicos adequados são, particularmente, processos de separação por membrana, por exemplo, pervaporação ou permeação, e também filtração quando a pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina estiver presente como uma suspensão. Os processos para a concentração podem, cada um, ser empregados individualmente ou em combinação. É também possível se usar qualquer outro processo para concentração conhecido por aqueles versados na técnica. Os processo preferidos para concentração são destilação e secagem por aspersão.

No caso de concentração por destilação, pode ser realizado antes da extração. Quando uma troca de íons for realizada adicionalmente, a destilação pode também ser realizada antes ou depois da troca de íons, com preferência sendo dada para a realização da destilação antes da troca iônica, pois a destilação reduz a corrente de volume compreendendo a alcoxicarbonilaminotriazina e, assim, um menor aparelho pode ser usado para realizar a troca de íons. Isto diminui o capital e os custo de operação para a troca iônica.

A concentração da fase orgânica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina por destilação pode ser efetuada continuamente ou em batelada.

Para a destilação contínua, é possível se usar evaporadores contínuos convencionais conhecidos por aqueles versados na técnica. Os evaporadores adequados para destilação contínua são, por exemplo, evaporadores de circulação, tais como evaporadores de auto-circulação de Robert, evaporadores de circulação rápida com tubos evaporadores inclinados, evaporadores de circulação forçada com feixes de evaporadores

externos, evaporadores de circulação com espaço de ebulição dividido em câmaras, ou evaporadores de circulação forçada com aquecedor horizontal. Outros evaporadores contínuos adequados são, por exemplo, evaporadores de filme cadente, evaporadores de filme fino ou evaporadores de Kestner.

Em adição, a fase orgânica pode ser concentrada por destilação em uma coluna. O aquecimento até a temperatura de evaporação pode ser efetuado no fundo da coluna ou em um trocador de calor disposto fora da coluna. As colunas adequadas são, por exemplo, colunas com recheio estruturado ou recheio aleatório, ou colunas de bandeja. Os recheios estruturados adequados, recheios aleatórios ou bandejas são todos recheios estruturados, recheios aleatórios ou bandejas conhecidas por aqueles versados na técnica.

A concentração em batelada por destilação pode ser efetuada, por exemplo, em um vaso agitado. A destilação pode também ser realizada no vaso no qual a reação para gerar alcoxicarbonilaminotriazina é realizada. Preferência é dada para a efetuação da concentração por destilação em um vaso agitado adicional.

Em ambos os processos contínuo e em batelada, a corrente de produto compreendendo a pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina é obtida como a fase líquida e pelo menos uma corrente de vapor compreendendo alcanol, carbonato e água. Quando um extrator polar diferente de água for usado na remoção por extração de sais formados pela neutralização, o extrator polar está presente no vapor, ao invés da água ou em adição.

A concentração da fase orgânica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina por destilação leva, em uma forma de realização particularmente preferida, a uma corrente de produto que compreende 45-60% em peso de alcoxicarbonilaminotriazina.

Contudo, dependendo da corrente de produto desejada, é

também possível que a destilação produza uma corrente de produto que compreende uma proporção relativamente pequena ou então uma proporção relativamente grande de alcoxicarbonilaminotriazina.

Em uma outra variante de processo, na concentração da fase orgânica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, a fase orgânica e a fase polar são removidas por destilação. Para este fim, a fase orgânica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina é alimentada a uma coluna de destilação. Neste caso, a coluna de destilação preferivelmente compreende uma seção de retificação e uma seção de extração. A fase orgânica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina é alimentada preferivelmente através de uma alimentação lateral na seção de retificação.

No fundo da coluna de destilação, a fase orgânica concentrada compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina é obtida.

Em uma forma de realização preferida, o produto de fundo assim obtido é utilizado em um trocador de calor para aquecer a fase orgânica dessalinizada, que é alimentada como alimentação à coluna de destilação.

Através do topo da coluna de destilação, os alcanóis, se apropriado, compostos com baixo ponto de ebulição e água e/ou extrator polar são removidos. Em uma forma de realização particularmente preferida, esta corrente é subseqüentemente alimentada a um separador de fases, no qual a fase polar é separada da fase orgânica. A fase orgânica é preferivelmente alimentada como refluxo de volta para a coluna de destilação no seu topo.

Em uma forma de realização particularmente preferida, a coluna de destilação compreende uma retirada lateral disposta preferivelmente na seção de extração, através da qual uma corrente preferivelmente de vapor e substancialmente anidra compreendendo carbonato e alcanol é retirada. Uma posição particularmente preferida da retirada lateral está diretamente acima do fundo da coluna ou diretamente abaixo das partes internas se separação na

coluna.

As vantagens deste modo de operação ficam na recuperação de uma maior parte dos carbonatos através de retirada para reutilização na reação, na redução do teor de carbonato na corrente de produto, e na recuperação de alcanóis de alto ponto de ebulição anidros, por exemplo, n-butanol, através da retirada lateral.

Em uma forma de realização preferida, a coluna de destilação compreende de 8 a 22 pratos teóricos.

A relação de refluxo da fase orgânica no topo da coluna está preferivelmente na faixa entre 0,2 e 3 kg/kg.

A coluna de destilação é preferivelmente operada com uma pressão na faixa entre 20 e 2000 mbar no topo da coluna. A faixa preferida na qual a coluna é operada está entre 50 e 950 mbar.

Em uma outra variante de processo, é possível, em adição à concentração da fase compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina por destilação ou ao invés da concentração por destilação, para fornecer uma secagem por aspersão como uma outra etapa de processo. A secagem por aspersão gera alcoxicarbonilaminotriazina pulverulenta.

Preferência é dada para a efetuação da secagem por aspersão em uma secadora por aspersão conhecida por aqueles versados na técnica. Por exemplo, secadores de aspersão comerciais com disco atomizador, bocal de uma substância ou bocal de duas substâncias podem ser usados para a secagem por aspersão. Dependendo do projeto, operação pode ser efetuada em co-corrente ou em contra-corrente. Preferência é dada para o uso de um bocal de duas substâncias no qual a fase líquida compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina é atomizada à pressão ambiente com o auxílio de uma corrente de nitrogênio. A corrente de nitrogênio tem uma pressão na faixa de 1 a 10 bar, preferivelmente na faixa de 2 a 5 bar e mais

preferivelmente na faixa de 2,5 a 5 bar. O gás de nitrogênio é usado preferivelmente como o gás de ciclo.

A secagem por aspersão é realizada preferivelmente em uma temperatura na faixa de 50 a 250°C, preferivelmente em uma temperatura de 55 a 150°C e, mais preferivelmente, em uma temperatura na faixa de 6 a 100°C, e em pressão ambiente ou em pressão elevada ou pressão reduzida de até ± 0,01 MPa, com base na pressão ambiente.

O produto pulverulento gerado na secagem por aspersão pode ser removido, por exemplo, em um filtro de tecido de projeto costumeiro, tal como filtros de vela, filtros de saco, filtros de mangueira ou outros filtros conhecidos por aqueles versados na técnica, ou em um ciclone. O material de filtro adequado para um filtro de tecido é, por exemplo, politetrafluoroetileno, silicone ou poliéster. Preferência é dada para poliéster.

O nitrogênio usado como o gás de ciclo é purificado preferivelmente em um lavador. É possível se usar qualquer lavador conhecido por aqueles versados na técnica.

Exemplos

Exemplo 1

Uma mistura de reação que tenha sido preparada usando carbonato de dimetil e compreende alcoxicarbonilaminotriazina é elaborada após a neutralização ter sido realizada com HNO_3 30%. Para este fim, 63,6 kg/h da fase homogênea orgânica removida em um separador de fases com um teor de água de 13%, um teor de Na de 3120 mg/kg e um teor de NO_3^- de 7440 mg/kg são lavados em contracorrente com 22,3 kg/h de água completamente desmineralizada em uma coluna com recheio estruturado. A velocidade espacial horária de líquido na coluna é 19 m^3/m^2h, que corresponde a 75% do valor de ponto de inundação. A temperatura na qual a lavagem é efetuada é 21°C. Isto faz surgir uma corrente de refinado de 60,7 kg/h e uma corrente de extrato de 28,2 kg/h. A corrente de refinado constitui o

produto de valor compreendendo alcoxicarbonilaminotriazina. A análise dos íons de sódio e dos íons de nitrato da fase orgânica lavada faz surgir uma concentração de 1 mg/kg de Na^+ e 48 mg/kg de NO_3^-. O teor de água da fase orgânica é 19,7%.

Exemplo 2

31,9 kg/h da fase orgânica compreendendo alcoxicarbonilaminotriazina são alimentados à coluna com recheio estruturado após a neutralização com HNO_3 30%. A fase orgânica é lavada na coluna com 12,5 kg/h de água completamente desmineralizada em contracorrente. A velocidade espacial horária de líquido na coluna é 9,9 m^3/m^2h, que corresponde a 37% do valor de ponto de inundação. Da coluna com recheio estruturado, uma corrente de refinado compreendendo alcoxicarbonilaminotriazina de 28,2 kg/h e uma corrente de extrato de 13,9 kg/h são retiradas. O teor de água da fase orgânica lavada é 19,0%. A concentração de íons de sódio é 1 mg/kg, a concentração de íons nitrato é 36 mg/kg.

Exemplo 3

Uma mistura de reação preparada usando carbonato de etileno é elaborada após a neutralização com 30% de HNO_3. Para este fim, 17,10 kg/h da fase homogênea orgânica compreendendo alcoxicarbonilaminotriazina que tenha sido retirada ou tenha um teor de água de 10%, um teor de Na de 2640 mg/kg e um teor de NO_3^- de 7320 mg/kg são lavados em uma coluna com recheio estruturado com 6,0 kg/h de água em contracorrente. A velocidade espacial horária de líquido na coluna é 20,6 m^3/m^2h, que corresponde a 59% do valor de ponto de inundação. A temperatura na qual a lavagem é efetuada é 21°C. Isto faz surgir uma corrente de refinado compreendendo alcoxicarbonilaminotriazina de 16,7 kg/h e uma corrente de extrato de 6,5 kg/h. A corrente de refinado compreende 2 mg/kg de íons de sódio e 12 mg/kg de íons nitrato. O teor de água da corrente de refinado é 16,5%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a elaboração de uma mistura de reação alcanólica que é obtida na preparação de alcoxicarbonilaminotriazinas e compreende pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, pelo menos um éster carbônico cíclico e/ou acíclico, pelo menos um C_1-C_{13} alcanol, que opcionalmente compreende um ou dois átomos de oxigênio na forma de ligações de éter e é opcionalmente substituído por C_1-C_4 alquil e/ou hidroxila, e também pelo menos um alcóxido de metal alcalino ou alcóxido de metal alcalino terroso, com ou sem melamina e com ou sem catalisador, caracterizado pelo fato de que os componentes polares e/ou iônicos são removidos por extração com um extrator polar que não é completamente miscível com a fase orgânica presente na mistura de reação, para obter uma fase alcanólica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina e uma fase polar compreendendo um extrator com componentes polares e/ou iônicos dissolvidos nele.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a extração é realizada em uma unidade de misturador/decantador, uma coluna, um extrator baseado em separação de campo centrífugo, ou combinações destes.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a coluna tem recheio aleatório, recheio estruturado ou bandejas.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que uma coluna agitada ou pulsada é usada.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a extração é realizada em uma temperatura na faixa de 20 a 80°C.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a relação de fases de fase polar para

orgânica está na faixa de 0,1 a 2.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o extrator polar é água.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que compreende, como uma outra etapa, a concentração da fase orgânica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o alcóxido de metal alcalino ou alcóxido de metal alcalino terroso é metóxido de sódio.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o C_1-C_{13} alcanol é butanol ou uma mistura de metanol e butanol.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação alcanólica é neutralizada antes da extração por adição de ácido ou pela introdução em um ácido.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizado pelo fato de que o ácido adicionado para neutralização é ácido nítrico.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que, antes ou durante a extração, o pH da mistura de reação é ajustado pela adição de ácido ou base.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a base é amônia aquosa.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido orgânico, preferivelmente ácido fórmico.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que compreende, como uma etapa final, a

preparação de um pó que compreende substancialmente alcoxicarbonilaminotriazina por secagem por aspersão.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a secagem por aspersão é realizada em uma temperatura na faixa de 50 a 250°C.

RESUMO

"PROCESSO PARA A ELABORAÇÃO DE UMA MISTURA DE REAÇÃO ALCANÓLICA"

A invenção refere-se a um processo para o tratamento de uma mistura de reação alcoólica produzida durante a preparação de alcoxicarbonilaminotriazinas e compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, pelo menos um éster carbônico cíclico e/ou acíclico, pelo menos um C_1-C_{13} alcanol, que opcionalmente compreende um ou dois átomos de oxigênio na forma de ligações de éter, e é opcionalmente substituído por C_1-C_4 alquil e/ou hidroxila, e pelo menos um alcóxido de metal alcalino ou alcóxido de metal alcalino terroso, com ou sem melamina e com ou sem catalisador, no qual os componentes polares e/ou iônicos são removidos por extração com um extrator polar que não é completamente miscível com a fase orgânica presente na mistura de reação, dando uma fase alcoólica compreendendo pelo menos uma alcoxicarbonilaminotriazina, e uma fase polar compreendendo um extrator com componentes polares e/ou iônicos dissolvidos nele.