



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

(21) PI0708564-8 A2



* B R P I 0 7 0 8 5 6 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 02/03/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)

(51) Int.CI.:
C07C 69/34 2006.01
C07C 67/22 2006.01
C08K 5/11 2006.01

(54) Título: COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE
DIÉSTERES E UTILIZAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO

(30) Prioridade Unionista: 07/03/2006 FR 0602011

(73) Titular(es): Rhodia Operations

(72) Inventor(es): Jean-Marie Bernard, Lise Trouillet-Fonti,
Philippe Marion

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

(86) Pedido Internacional: PCT ER2007000370 de 02/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/101929 de 13/09/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE
UMA COMPOSIÇÃO DE DIÉSTERES E UTILIZAÇÃO DE UMA
COMPOSIÇÃO. A presente invenção trata de diésteres de ácidos
carboxílicos apresentando notadamente propriedades de solvatação
interessantes e podendo ser utilizados em substituição a solventes
usuais notadamente halogenados. A invenção trata mais
particularmente de uma composição de diésteres de ácidos
carboxílicos ramificados obtidos a partir de uma mistura de dinitrila
ramificadas e sua utilização como solvente em numerosas aplicações
industriais.

PI0708564-8

1

“COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE DIÉSTERES E UTILIZAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO”

A presente invenção trata dos diésteres de ácidos carboxílicos apresentando notadamente propriedades de solvatação interessantes e que podem ser utilizados em substituição a solventes usuais notadamente halogenados.

A invenção trata mais particularmente de uma composição de diésteres de ácidos carboxílicos ramificados obtidos a partir de uma mistura de dinitrilas. Esta mistura de dinitrilas é obtida como fração de destilação no curso da recuperação e purificação da adiponitrila no processo de fabricação deste último composto por dupla hidrocianação do butadieno.

Depois de vários anos, um solvente oxigenado é proposto. Este solvente é à base de diésteres obtidos por esterificação de uma mistura de diácidos carboxílicos, mais particularmente de uma mistura de ácido adípico, glutárico e succínico. Esta mistura de ácidos é obtida no processo de fabricação do ácido adípico por oxidação de ciclo-hexanol e/ou ciclo-hexanona.

Este solvente comercializado, por exemplo, pela empresa Rhodia sob o nome comercial RHODIASOLV RPDE e pela empresa Invista sob a designação comercial DBE é utilizado em numerosas aplicações, notadamente em substituição a solventes hidrocarbonados, solventes clorados ou solventes oxigenados (glicóis éteres ; acetona).

Além destes desempenhos técnicos conseqüências de seu poder solvente e de suas propriedades fisico-químicas, este solvente oxigenado apresenta a vantagem de ser menos nocivo para o meio-ambiente, biodegradável e facilmente reciclável. Seu perfil toxicológico muito favorável, permite suprimir todos os riscos para o usuário final. Além disso, as propriedades fisico-químicas tais como a baixa volatilidade e o ponto de

fulgor permitem uma utilização em toda segurança.

Ele pode igualmente ser utilizado em mistura com outros solventes como a N-metil pirrolidona (NMP) sem afetar as propriedades dos solventes porém diminuindo o custo destes últimos.

5 Além do mais, este solvente é estável à temperatura ambiente e apresenta uma baixa tensão de vapor.

Os solventes oxigenados que apresentam boas propriedades de solvatação e sem risco de toxicidade e sem perigo para o meio-ambiente conhecem um desenvolvimento muito intenso. É pois importante para o 10 domínio da indústria encontrar e propor novos solventes apresentando propriedades pelo menos similares ou equivalentes àquelas solventes já disponíveis tais como o RPDE citado acima.

Uma das finalidades da presente invenção é a de propor um novo solvente oxigenado apresentando propriedades físicas, de solvente, um 15 perfil toxicológico e um impacto ecotóxico semelhantes ou melhorados em relação ao solvente à base de diésteres de uma mistura de ácido adípico, glutárico e succínico.

Para este fim, a invenção propõe uma nova composição compreendendo uma mistura de diésteres de ácido etilsuccínico, 20 metilglutárico e eventualmente ácido adípico.

De acordo com uma outra característica da invenção, esta mistura contém :

- De 70 a 95% em peso de diésteres de ácido metilglutárico
- De 5 a 30% em peso de diésteres de ácido etilsuccínico
- De 0 a 10% em peso de diésteres de ácido adípico

25 Esta composição é obtida a partir de uma mistura de compostos de dinitrila notadamente produzida e recuperada no processo de fabricação da adiponitrila por dupla hidrocianação do butadieno. Este processo utilizado em grande escala na indústria para produzir a grande

maioria da adiponitrila consomida no mundo é descrito em numerosas patentes e trabalhos.

5 A reação de hidrocianação do butadieno conduz majoritariamente à formação de dinitrilas lineares mas igualmente a uma formação de dinitrilas ramificadas das quais as duas principais são a metilglutaronitrila e a etilsuccinonitrila .

10 Nas etapas de separação e purificação da adiponitrila, os compostos de dinitrila ramificados são separados por destilação e recuperados, por exemplo, como fração de cabeça em uma coluna de destilação.

A invenção propõe transformar esta mistura de compostos de dinitrilas ramificadas em diésteres para assim obter um novo solvente.

15 Pode ser interessante eliminar da mistura de dinitrilas ramificadas recuperadas, os produtos mais voláteis por uma simples destilação, por exemplo.

20 Um dos processos possíveis de transformação dos compostos de dinitrilas em diésteres corresponde à execução da reação de PINNER, notadamente descrita na patente FR n° 1488857. Sumariamente, este processo consiste em fazer reagir os compostos de dinitrilas com um álcool em presença de um ácido mineral forte tal como o ácido sulfúrico, e depois em hidrolisar os produtos obtidos para recuperar os diésteres por destilação.

25 Este documento descreve igualmente um modo de realização particular do processo que consiste em fazer passar a mistura de compostos de dinitrilas e o álcool em um banho de sais fundidos à base de diferentes sulfatos alcalinos e amônio para evitar a formação de sulfato de amônio e recuperar o amoníaco por extração pelo vapor de água.

Os diésteres da invenção podem igualmente ser obtidos por uma reação entre os compostos de dinitrilas, a água e um álcool em fase gasosa e em presença de um catalisador sólido. A temperatura de reação é

vantajosamente superior à temperatura de condensação dos diésteres formados.

Como catalisador, pode-se utilizar um catalisador sólido ácido tal como, por exemplo, um gel de sílica, uma mistura sílica-alumina, zeólitos, 5 a zircônia, ácidos bóricos ou fosfóricos suportados. Pode-se igualmente utilizar aluminas macroporosas tais como aquelas descritas no patente europeia EP0805801.

A temperatura da reação é compreendida entre 200 e 450°C, de preferência entre 230 e 350°C. A reação pode ser realizada sob uma pressão 10 qualquer, vantajosamente compreendida entre 0,1 e 20 bar. Na saída do reator, os vapores são resfriados rapidamente a uma temperatura inferior ou igual à 150°C. Da mistura obtida, separa-se por destilação o amoníaco e depois a água e o álcool em excesso.

Os diésteres da invenção podem igualmente ser obtidos por 15 reação entre os compostos de dinitrilas e uma base mineral para obter sais de ácidos, e depois neutralização destes sais por um ácido seguida de uma esterificação com um álcool. Os sais de diácidos e notadamente o sal de amônio dos diácidos podem ser obtidos por hidrólise enzimática dos compostos de nitrilas tais como descritos por exemplo em nas patentes 20 EP5986812 e FR2700777.

Por fim, os diésteres são purificados de acordo com os processos de purificação classicamente utilizados no domínio técnico da preparação de compostos orgânico e notadamente por destilação em uma ou várias colunas.

25 De acordo com a invenção, a mistura de diésteres conforme a invenção apresenta propriedades particulares e diferentes das propriedades da mistura de diésteres obtida por esterificação de ácidos carboxílicos lineares.

Mais particularmente, ela apresenta uma temperatura de cristalização inferior a – 50°C o que permite uma utilização em um domínio

de temperatura muito largo com uma baixa viscosidade do solvente.

A título de comparação, o solvente proveniente da mistura de ácidos carboxílicos lineares tem uma temperatura de cristalização compreendida entre -20°C e +20°C conforme sua composição.

5 A composição da invenção apresenta igualmente uma baixa solubilidade na água. Igualmente a solubilidade da água na composição é inferior ou igual a 2,5% em peso a 23°C.

10 Os diésteres que formam a composição da invenção são obtidos por reação de um álcool com os compostos de dinitrilas citados precedentemente. Como álcool que pode ser utilizado para a fabricação destes compostos, pode-se citar os álcoois alifáticos ramificados ou não, cílicos ou não, podendo comportar um núcleo aromático e podendo compreender de 1 a 20 átomos de carbono. A título de exemplos preferidos, pode-se citar os 15 seguintes álcoois, metanol, propanol, isopropanol, álcool benzílico, etanol, n-butanol, isobutanol, pentanóis, ciclo-hexanol, hexanol, isoctanol, 2-etyl hexanol.

20 A composição da invenção pode ser utilizada sozinha ou em mistura com outros solventes ou com a água sob forma de solução ou emulsão. Notadamente, elas podem ser utilizadas em mistura com os diésteres dos diácidos lineares citados precedentemente.

25 Estas composições encontram aplicações como solvente em numerosos domínios tais como as tintas de pintura, vernizes e lacas, a indústria do revestimento de superfícies ou de qualquer outro artigo como os cabos por exemplo, a indústria das tintas de impressão, dos lubrificantes para testes, dos ligantes e resinas para machos e moldes de fundição, dos produtos de limpeza, das formulações cosméticas, para a execução de certas reações químicas, nas composições de tratamento dos solos e vegetais e mais geralmente, a utilização sozinha ou em uma formulação, como solvente de limpeza, decapagem, desengraxamento em qualquer atividade industrial ou

doméstica. Estas composições podem igualmente ser utilizadas como plastificantes de certos materiais plásticos ou como monômeros para a fabricação de polímeros.

Outras vantagens, características da invenção serão melhor 5 detalhadas e ilustradas à vista dos exemplos dados abaixo unicamente a título ilustrativo.

Exemplo em um reator de vidro de capacidade 500 ml munido de um refrigerante ascendente, de um agitador e aquecido por um banho de óleo, 43,26g de uma mistura A de compostos de dinitrilas são carregados com 10 76,90 g de metanol. A mistura A de compostos de dinitrilas é constituída de :

- 86,9 % em peso de metilglutaronitrila
- 11 ,2 % em peso de etilsuccinonitrila
- 1,9 % em peso de adiponitrila.

O complemento para 100% corresponde às impurezas 15 presentes nesta mistura que não são geralmente compostos de dinitrilas. A mistura de compostos dinitrilas/metanol é resfriada a cerca de 1°C antes da adição de 84,22 g de ácido sulfúrico a 98% em peso.

O meio reacional é aquecido até o refluxo e mantido a esta 20 temperatura durante 3h. A massa reacional é heterogênea e fluida. Após resfriamento a 60°C, 63 g de água são adicionados.

O meio reacional é mantido a 65°C durante 2 horas. Adiciona-se então 117g de água suplementar. O meio reacional se torna bifásico. Após eliminação do metanol em excesso por evaporação, as duas fases são decantadas e analisadas. A fase orgânica recuperada é lavada por uma solução 25 aquosa saturada em cloreto de sódio com adição de amoníaco para obter um pH próximo de 7.

Uma segunda lavagem é efetuada com uma solução aquosa saturada em cloreto de sódio.

Após destilação da fase orgânica lavada, obtém-se uma

mistura da seguinte composição:

Dimetil 2 – metilglutarato	: 89%
Dimetil 2 – etilsuccinato	: 9%
Dimetil adipato	: 1%
Diversos compostos	: 1%

Esta mistura apresenta as seguintes propriedades:

5 ➤ Temperatura de cristalização, (a determinação do ponto de cristalização foi efetuada por utilização do método descrito na norma NFT 20-051) : inferior a -50°C.

➤ Solubilidade com al água:

- Solubilidade da água na composição: 2,2 % em peso
- Solubilidade da composição na água: 2,5% em peso

10 Este valor foi determinado utilizando um recipiente munido de um agitador a uma temperatura de 23°C seja por adição de água em 20 g de composição de diésteres, seja por adição da composição de diésteres em 50 g de água até a obtenção de uma solução turva.

Resistência à hidrólise :

15 A acidez é produzida adicionando 5 g de composição de diésteres em 95g de água contendo 8 milimoles de NaOH. O frasco é disposto durante vários dias em um recinto aquecido a 50°C.

A acidez do meio é medida periodicamente para controlar o abaixamento do pH.

20 Estes testes foram realizados com a composição de diésteres da invenção e a título comparativo com uma composição de diésteres provenientes de uma mistura de diácidos lineares comercializada pela empresa Rhodia sob a designação comercial RPDE.

Eles demonstram que a composição da invenção é mais resistente à hidrólise que a composição RPDE.

25 Da mesma forma, ensaios comparativos foram realizados para

avaliar o poder de solvatação dos diésteres da invenção em relação àquele da composição RPDE da empresa RHODIA.

Estes ensaios foram conduzidos misturando em um recipiente resinas habitualmente empregadas no domínio das tintas de pintura com uma 5 quantidade determinada de solvente de diésteres ou RPDE. Os resultados observados estão listados nas tabelas I e II abaixo:

TABELA I

Solvente RPDE % em peso	10%	20%	30%	40%	50%
Resinas					
Epóxi	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Epikote 828 Comercializado por RESOLUTION PERFORMANCE PRODUCT		(muito levemente turvo após 2 dias)	(muito levemente turvo após 2 dias)	(muito levemente turvo após 2 dias)	
Isocianato tolonato HDT Comercializado por Rhodia	Solúvel	Solúvel	Solúvel		Solúvel
Alkyde Coporob 2526 Comercializado por NOVANCE	Solúvel	Solúvel			Solúvel
Alkyde Coporob 335 60 Comercializado por NOVANCE	Solúvel	Solúvel			Solúvel
Poliol poliacrílico Macrynal SM516 Comercializado por SOLUTIA	Solúvel	Solúvel			Solúvel

TABELA II

Diésteres da invenção % em peso	10%	20%	30%	40%	50%
Resinas					
Epóxi	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Epikote 828		(muito levemente turvo após 2 dias)	(muito levemente turvo após 2 dias)	(muito levemente turvo após 2 dias)	
Isocianato tolonato HDT	Solúvel	Solúvel	Solúvel		Solúvel
Alkyde Coporob 2526	Solúvel	Solúvel			Solúvel
Alkyde Coporob 335 60	Solúvel	Solúvel			Solúvel
Poliol poliacrílico Macrynal SM516	Solúvel	Solúvel			Solúvel

Os ensaios acima mostram que o poder solvente dos diésteres 10 da invenção é pelo menos equivalente àquele do solvente RPDE

REIVINDICAÇÕES

1. Composição caracterizada pelo fato de que compreende uma mistura de diésteres de ácido etilsuccínico e de ácido metilglutárico.

5 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ela compreende diésteres do ácido adípico.

3. Composição de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a concentração ponderal de seus diferentes componentes é :

10 ➤ diésteres do ácido metilglutárico compreendida entre 70 e 95%

➤ diésteres do ácido etilsuccínico compreendida entre 5 e 30%

➤ diésteres do ácido adípico compreendida entre 0 e 10%.

15 4. Composição de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que ela apresenta uma temperatura de cristalização inferior a -50°C.

5. Composição de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a solubilidade da água na dita composição é inferior ou igual a 2,5% em peso a 23°C

20 6. Composição de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que ela é obtida por esterificação de compostos de dinitrilas correspondentes.

25 7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que os compostos de dinitrilas utilizados estão presentes na mistura das dinitrilas ramificadas separadas da adiponitrila no processo de fabricação da adiponitrila por dupla hidrocianação do butadieno.

8. Composição de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que os diésteres são obtidos por reação de um composto de dinitrila com um álcool escolhido no grupo compreendendo os álcoois alifáticos ramificados ou não, cílicos ou não,

podendo comportar um núcleo aromático e podendo compreender de 1 a 20 átomos de carbono.

5 9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o álcool é escolhido no grupo compreendendo metanol, propanol, isopropanol, álcool benzílico, etanol, n-butanol, isobutanol, pentanóis, ciclo-hexanol, hexanol, isoctanol, 2-etyl hexanol.

10 10. Processo de fabricação de uma composição de diésteres de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que ele consiste em fazer reagir um composto de dinitrila com um álcool em presença de um ácido mineral forte, e depois em hidrolisar o meio e em recuperar a composição de diésteres.

15 11. Processo de fabricação de uma composição diésteres de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que ele consiste em fazer reagir em fase gasosa, em presença de um catalisador sólido, as dinitrilas com a água e um álcool.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um catalisador sólido ácido.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o catalisador é uma alumina macroporosa.

20 14. Processo de fabricação de uma composição de diésteres de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que ele consiste em fazer reagir as dinitrilas com um composto básico para obter sais de ácidos, em neutralizar estes sais com um ácido e depois em esterificar os ácidos obtidos por reação com um álcool.

25 15. Utilização de uma composição de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que é como solvente ou co-solvente.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE DIÉSTERES E UTILIZAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO”

5 A presente invenção trata de diésteres de ácidos carboxílicos apresentando notadamente propriedades de solvatação interessantes e podendo ser utilizados em substituição a solventes usuais notadamente halogenados. A invenção trata mais particularmente de uma composição de diésteres de ácidos carboxílicos ramificados obtidos a partir de uma mistura de dinitrilas ramificadas e sua utilização como solvente em numerosas 10 aplicações industriais.