



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 103 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 409/24
C 07 C 409/40
C 07 D 209/48

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 340 951 4	(22)	23.05.90	(44)	21.05.92
(31)	8911957.2	(32)	24.05.89	(33)	GB

(71) siehe (73)
(72) Troughton, Nicholas A., BE; Carr, Graham, GB; James, Alan P., GB; Willson, Andrew J., BE
(73) Interlox Chemicals Ltd., London WC 1B 3RA, GB
(74) Jung, Schirdewahn, Gernhardt, Patentanwälte, Clemensstraße 30, W - 8000 München 40, DE

(54) Herstellung von Peroxysäure

(55) schwerlöslich, organische Peroxysäuren; hochkonzentrierte Schwefelsäure; Carosche Säure; kontrollierte Zugabe von Carbonsäure; A-Wert (Gewichtsverhältnis H_2SO_4 zu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)

(57) Bei einer Klasse von Verfahren zur Herstellung von schwer löslichen organischen Peroxysäuren wird die entsprechende Carbonsäure mit Wasserstoffperoxid in einem Reaktionsmedium mit einer hohen Konzentration an Schwefelsäure umgesetzt. Das Vorhandensein solcher Bestandteile in der Reaktionsmischung und die Art der Reaktanden und die Art und Weise des Kontaktierens derselben miteinander können die Verfahren gefährlich werden lassen. Bei dem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung werden solche Gefahren reduziert bzw. eliminiert, indem zuerst die Carbonsäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst wird, dann eine Carosche Säurelösung erzeugt wird, die eine ergänzende Menge an Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid innerhalb eines gegebenen Bereichs enthält, und anschließend die Carbonsäure mit kontrollierter Geschwindigkeit in die Carosche Säurelösung eingespeist wird, und zwar über einen Zeitraum von 30 bis 90 Minuten und unter Rühren und Temperaturkontrolle. Die Zusammensetzungen der beiden Reaktandenlösungen werden mit Bezug aufeinander vorher berechnet, so daß der A-Wert (Gewichtsverhältnis von Schwefelsäure zu dem Gesamtgemisch aus dieser und Wasser) während der Zugabe der Carbonsäurelösung entweder ansteigt oder, wenn die letztere relativ leicht löslich ist, gleich bleibt oder ansteigt. Die Lösungen sind vorzugsweise so formuliert, daß am Ende der Reaktionszeit ein A-Wert im Bereich von ca. 0,7 bis ca. 0,8 bei einer Temperatur von ca. 20 bis 45 °C erhalten wird, wobei bei den leichter Löslichen eine Tendenz zu den Werten am jeweils unteren Bereichsende und bei den schwerer Löslichen zu den Werten am jeweils oberen Bereichsende zu erkennen ist. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung schwer löslicher aliphatischer Mono- oder Diperoxycarbonsäuren, wie z. B. Peroxypelargonsäure oder Diperoxydodecandicarbonsäure, oder für durch aromatische Gruppen substituierte Peroxysäuren, bei welchen die Peroxidation in einer hauptsächlich aliphatischen Umgebung stattfindet, wie z. B. Phthalimidoperoxyhexancarbonsäure.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von schwerlöslichen aliphatischen Peroxysäuren durch Umsetzung einer aliphatischen Carbonsäure mit einer Überschußmenge an Wasserstoffperoxid in einem stark sauren Reaktionsmedium, **dadurch gekennzeichnet**, daß die folgenden Verfahrensstufen durchgeführt werden:

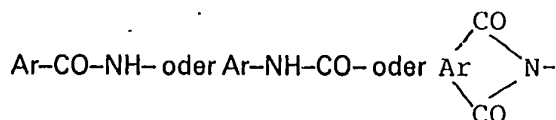
In Stufe 1) wird die aliphatische Carbonsäure in konzentrierter wäßriger Schwefelsäure gelöst, deren maximaler Wassergehalt in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Carbonsäure zwischen ca. 25 Gew.-% Wasser für die relativ leichter löslichen Carbonsäuren und ca. 10 Gew.-% Wasser für die relativ schwerer löslichen Carbonsäuren variiert.

In Stufe 2) wird eine Gleichgewichtsmischung der Caroschen Säure durch Mischen von i) Wasserstoffperoxid, ii) Schwefelsäure und iii) Wasser unter Rühren und Abkühlen auf unter 50°C hergestellt, wobei diese Mischung von ca. 5 bis 30% Wasserstoffperoxid, eine ergänzende Menge an Schwefelsäure, so daß zusammen mit der in der Carbonsäurelösung von Stufe 1) vorhandenen Schwefelsäuremenge die Konzentration von Schwefelsäure in der Reaktionsmischung am Ende von Stufe 3) einen Wert hat, wie dort definiert ist, enthält, und der Rest aus Wasser besteht, wobei der A-Wert, d. h. das Gewichtsverhältnis von Schwefelsäure zur Gesamtmenge an Wasser + Schwefelsäure in einer Zusammensetzung, für die Carosche Säurelösung nicht wesentlich höher oder sogar noch niedriger ist als der A-Wert für die Carbonsäurelösung, die in Stufe 1) hergestellt worden ist, wobei die Minimumdifferenz zwischen den beiden A-Werten mit sinkender Löslichkeit der Carbonsäure ansteigt.

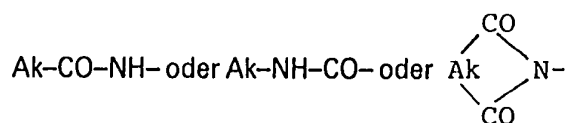
In Stufe 3) wird eine Reaktionsmischung hergestellt durch Einführen des Produkts aus Stufe 1) unter Rühren in eine in Stufe 2) hergestellte Menge an Caroscher Säure und auf einer Temperatur im Bereich von 0 bis 50°C gehalten, wobei die Einführgeschwindigkeit so gesteuert wird, daß die aliphatische Carbonsäure im wesentlichen ganz in Lösung bleibt, bevor sie mit Wasserstoffperoxid oder Permonoschwefelsäure reagiert und die Zufuhr gestoppt wird, sobald die Zusammensetzung der wäßrigen Phase einen Punkt innerhalb der für i), ii) und iii) gewählten Bereiche von ca. 3 bis 15% Wasserstoffperoxid, ca. 55 bis 80% Schwefelsäure und einer Restmenge von mindestens ca. 10% Wasser erreicht hat, was zur Folge hat, daß der A-Wert der wäßrigen Phase der Reaktionsmischung in Stufe 3) im wesentlichen konstant bleibt oder bei Einführung der Carbonsäurelösung ansteigt, wobei das Ausmaß des Mindestanstiegs des A-Wertes zur Löslichkeit der Carbonsäure umgekehrt proportional ist.

In Stufe 4) wird das in Stufe 3) hergestellte feste Peroxysäureprodukt von der wäßrigen Phase abgetrennt und als Produkt zurückbehalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carbonsäure ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren, enthaltend 8 bis 12 Kohlenstoffatome, oder aus aliphatischen alpha-, omega-Dicarbonsäuren, enthaltend 6 bis 16 Kohlenstoffatome, oder aus durch aromatische Gruppen substituierten aliphatischen Carbonsäuren der Formel R^o-A-CO_2H , in welcher A ein Kohlenwasserstoffdiradikal mit 3 bis 8 linear angeordneten Kohlenstoffatomen ist und R^o eine aromatische Gruppe oder eine Gruppe der Formeln



darstellt, in welchen Ar eine aromatische Gruppe ist, oder aus Amido- oder Imidoalkancarbonsäuren der Formel R^o-A-CO_2H ist, in welcher A ein Kohlenwasserstoffdiradikal ist, welches den Substituenten R^o von dem Carbonsäure-Kohlenstoffatom durch mindestens 2 bis 8 linear angeordnete Kohlenstoffatome trennt, und R^o einen aliphatischen Substituenten darstellt, der die folgende Unterformel hat:



in welcher Ak eine Alkylgruppe mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen oder eine Dimethylengruppe, die gegebenenfalls substituiert ist oder einen Teil eines cycloaliphatischen Kerns bildet, darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carbonsäure Dodecandicarbonsäure ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carbonsäure Phthalimidohexancarbonsäure ist.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carbonsäure in Stufe 1) in Schwefelsäure mit einer Konzentration von mindestens 95 Gew.-% gelöst wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carbonsäure, welche in wäßrigen Schwefelsäuremischungen leichter löslich ist als DPDDA in Stufe 1) in Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 bis 85 Gew.-% gelöst wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schwefelsäurekonzentration in der Caroschen Säurelösung im Bereich von 5 bis 70 Gew.-% gewählt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schwefelsäurekonzentration in der Caroschen Säurelösung mindestens 35 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung der in Stufe 2) gebildeten Caroschen Säurelösung innerhalb von Bereichen hergestellt wird, die sich je nach der Löslichkeit der Carbonsäure in wäßrigen Schwefelsäuremischungen ändern und die zwischen einer Zusammensetzung aus 40 bis 55 % Schwefelsäure, 10 bis 20 % Wasserstoffperoxid und 25 bis 45 Gew.-% Wasser für die leichter löslichen Carbonsäuren und einer Zusammensetzung aus 55 bis 65 % Schwefelsäure, 10 bis 20 % Wasserstoffperoxid und 25 bis 35 % Wasser für die schwerer löslichen Carbonsäuren variieren.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch die Einführung der gesamten Carbonsäurelösung in die Carosche Säurelösung hergestellte Reaktionsmischung eine Zusammensetzung aufweist, die innerhalb eines Bereichs von Zusammensetzungen liegt, dessen Position in Abhängigkeit von der Löslichkeit der resultierenden Peroxycarbonsäure variiert und die einen A-Wert von ca. 0,7 bis ca. 0,75 für die leichter löslichen Peroxysäuren aufweist, wobei der Bereich für den A-Wert sich auf ca. 0,72 bis ca. 0,8 für die schwerer löslichen Peroxysäuren verändert.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung während der Stufe 3) bei einer Temperatur gehalten wird, die in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Carbonsäure in wäßriger Schwefelsäuremischung gewählt wird, wobei der Temperatur-Unterbereich von 15 bis 30°C für die leichter löslichen Carbonsäuren sich für die schwerer löslichen Carbonsäuren zu dem Unterbereich von 35 bis 45°C hin verändert.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carbonsäurelösung über einen Zeitraum von 30 bis 90 Minuten in die Carosche Säurelösung eingeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carbonsäurelösung in die Carosche Säurelösung mit einer Geschwindigkeit eingeführt wird, die während des Reaktionsablaufs erhöht wird.
14. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in Stufe 1) hergestellte Carbonsäurelösung mit einer Konzentration von 20 bis 40 Gew.-% an Dodecandicarbonsäure in mindestens 95%iger Schwefelsäure in eine Carosche Säurelösung mit einer Zusammensetzung aus 55 bis 65 % Schwefelsäure, 10 bis 20 % Wasserstoffperoxid und 25 bis 35 % Wasser bei einer Temperatur, die im Bereich von 35 bis 45°C gehalten wird, eingeführt wird, was zu einer Endzusammensetzung mit einem A-Wert im Bereich von 0,72 bis 0,8 führt.
15. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carbonsäurelösung, die in Stufe 1) hergestellt worden ist, eine Konzentration von 20 bis 35 Gew.-% an Phthalimidohexancarbonsäure in 80- bis 85%iger oder mindestens 95%iger Schwefelsäure in eine Carosche Säurelösung mit einer Zusammensetzung aus 40 bis 55 % Schwefelsäure, 10 bis 20 % Wasserstoffperoxid und 25 bis 45 % Wasser bei einer Temperatur eingeführt wird, die im Bereich von 15 bis 30°C gehalten wird, was zu einer Endzusammensetzung mit einem A-Wert im Bereich von 0,70 bis 0,75 führt.
16. Verfahren zur Herstellung einer Peroxycarbonsäure im wesentlichen wie anhand eines der Beispiele beschrieben.
17. Verfahren zur Herstellung von schwerlöslichen Peroxycarbonsäuren durch deren kontrolliertes Ausfällen aus einem wäßrigen sauren Reaktionsmedium, im wesentlichen wie beschrieben im Hinblick auf jegliches neue Verfahrensmerkmal bzw. neuartige Kombination von Verfahrensmerkmalen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Peroxysäuren, und insbesondere von organischen Peroxysäuren, welche in wäßrigen Medien schwer löslich sind.

Die Reinigungsmittelindustrie ist ständig bemüht, die Reinigungswirkung ihrer Zusammensetzungen zu verbessern, und in dem Bestreben, dies bei niedrigen Waschttemperaturen zu ermöglichen, hat sie die Mitverwendung von ziemlich geringen Mengen an Peroxysäuren untersucht. Die meisten der in Betracht gezogenen Peroxysäuren waren organische

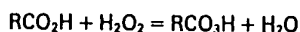
Peroxycarbonsäureverbindungen mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen und viele dieser Verbindungen erwiesen sich als schwer löslich in wäßrigen Medien, eine Eigenschaft, die sie gewöhnlich mit der entsprechenden Carbonsäure gemeinsam haben, von welcher sie abgeleitet sind oder sein könnten.

Es wurden viele verschiedene Verfahren zur Herstellung von organischen Peroxysäuren, einschließlich der schwerlöslichen, vorgeschlagen. Einige haben Schwefelsäure als Hauptbestandteil der Reaktionsmischung eingesetzt. Die Firma Parker et al. schlug in JACS 77: 4037-4041 und/oder JACS 79: 1929-1932 das Zutropfen von konzentriertem Wasserstoffperoxid zu einer Schwefelsäurelösung einer langkettigen aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure vor. Hutchins offenbart in Sp. 1 der USP 4 119 660, daß mit dem Parker-Verfahren eine Reihe von Problemen verknüpft seien, wie z. B. die Geschwindigkeit der Persäurebildung und/oder die geringe Teilchengröße des Persäureprodukts, und er schlägt demgemäß ein alternatives Verfahren vor, in welchem die Reaktionsmittel Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure vorher gemischt werden und die feste Carbonsäure anschließend zugegeben wird. Hutchins behauptet, daß der Säuregehalt der Reaktionsmischung von wesentlicher Bedeutung sei, nämlich einen Gehalt von mindestens 69% Schwefelsäure aufweisen müsse, um eine sogar im Vergleich mit einem Säuregehalt von 66,5% unerwartete Verkürzung der Reaktionszeit zu erzielen. Praktisch das gleiche Verfahren war beinahe 20 Jahre früher von Krimm in der US-Patentschrift 2 813 896 vorgeschlagen worden, mit dem Unterschied, daß die beispielhaft angegebenen Mengen an Schwefelsäure zahlenmäßig niedriger lagen als der von Hutchins angegebene Bereich. Camden offenbart in der US-Patentschrift 4 233 235 ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung ähnlicher langkettiger aliphatischer Peroxysäuren und behauptet in Spalte 4 dieser Literaturstelle, daß absatzweise Verfahren, vermutlich für die gleichen Produkte, mehr Sicherheitsprobleme aufwerfen und kleinere Kristalle entstehen lassen. In seinem Verfahren arbeitet er mit einer ausgewogenen kontinuierlichen Zugabe von Reaktanden und kontinuierlichem Abzug von dem Produkt bei konstanter Verweilzeit der Reaktanden in der Reaktionsmischung.

Bettle offenbart in der USP 4 314 949, daß in einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Percarbonsäuren teilchenförmige Carbonsäure zu einer Peroxid/Schwefelsäure-Mischung zugegeben wird. In einem zweiten Patent, der USP 4 244 884 offenbart Hutchins eine Variante zum kontinuierlichen Verfahren von Camden, in welcher er die aus dem Produkt abgetrennte Mutterlauge wieder im Kreislauf rückführt. In Spalte 3 stellt er fest, daß die der Reaktionsmischung zugefügte Carbonsäure typischerweise in situ ausgefällt wird, so daß sie zum größten Teil in fester Form vorliegt. Er stellt weiterhin fest, daß die dabei stattfindende Reaktion zwischen Carbonsäuren und Wasserstoffperoxid ein Sicherheitsproblem darstellen kann, da diese möglicherweise unkontrollierbar wird, wenn sie nicht sorgfältig überwacht wird.

Peroxycarbonsäuren werden öfters in kleineren Mengen benötigt, so daß die für ein kontinuierlich durchgeführtes Verfahren erforderlichen Kapitalinvestitionen nicht zu rechtfertigen sind. Es wäre folglich wünschenswert, eine Variante zu einem absatzweisen Verfahren zur Verfügung zu stellen, welche sich leicht und schnell durchführen läßt, so daß die Bildung von gefährlichen Zusammensetzungen während des gesamten Verfahrens vermieden werden kann. Im Verlauf der Untersuchungen, welche zur vorliegenden Erfindung geführt haben, sind die Erfinder zu der Überzeugung gelangt, daß eine Reihe verschiedener Faktoren aufeinander abgestimmt werden müssen, um ein durchführbares und sicheres Verfahren zu erhalten.

Ein großer Bereich an Zusammensetzungen, welche relativ hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid und organischem Material enthalten, wie z. B. die Carbonsäuren, werden wegen ihrer Neigung, sich spontan zu zersetzen, üblicherweise als gefährlich angesehen. Somit stellt also eine zu große Menge an Wasserstoffperoxid in Lösung ein Sicherheitsproblem dar. Da die Carbonsäure üblicherweise eine ziemlich geringe Löslichkeit besitzt, bedeutet dies, daß die Peroxidkonzentration durch Erhöhen des Wasser- und/oder Schwefelsäuregehalts niedrig gehalten werden muß. In diesem Zusammenhang muß aber der Wassergehalt der Reaktionsmischung niedrig gehalten werden, da es ja von Hutchins in der USP 4 119 660 gezeigt wurde, daß der Schwefelsäuregehalt der Reaktion von entscheidender Bedeutung ist, um eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und die Bildung einer Peroxysäure mit hohem Molekulargewicht zu erzielen. Auf diese Weise kann zum Ausdruck gebracht werden, daß die Reaktionsgleichung den Vorteil eines sehr geringen Wassergehalts aufzeigt, da das Ausmaß der Bildung an Percarbonsäure in der Gleichgewichtsmischung in der flüssigen Phase eindeutig von restlichem Wassergehalt unmittelbar beeinflusst wird.



Als Gegenargument zu dem oben Erwähnten haben die Erfinder jedoch auch festgestellt, daß die Löslichkeit des Produkts sehr von dem Säuregehalt der Reaktionsmischung abhängt und sich bei steigendem Säuregehalt erheblich verbessert. Ferner haben die Erfinder diese Erkenntnis mit zwei weiteren Beobachtungen im Zusammenhang gebracht. Sowohl die proportionale Ausbeute des Produkts, einem wichtigen Faktor bei einem absatzweisen Verfahren, als auch der ihm eigene Sicherheitsgrad der Verfahrensdurchführung variieren umgekehrt proportional zum Säuregehalt der wäßrigen Phase.

Es ist Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches absatzweise auf kontrollierbare und sichere Art und Weise durchgeführt werden kann und bei welchem ein kristallines Peroxysäureprodukt erhalten werden kann, und zwar vorzugsweise in hoher Ausbeute.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von schwerlöslichen aliphatischen Peroxysäuren durch Umsetzung einer aliphatischen Carbonsäure mit einer Überschußmenge an Wasserstoffperoxid in einem stark sauren Reaktionsmedium, welches durch die folgenden Verfahrensstufen gekennzeichnet ist:

1. In Stufe 1 wird die aliphatische Carbonsäure in konzentrierter wäßriger Schwefelsäure gelöst, welche nicht mehr als einen maximalen Anteil an Wasser enthält, der entsprechend der Löslichkeit der Carbonsäure im Bereich von ca. 25 Gew.-% Wasser für die relativ leichter löslichen Carbonsäuren bis zu ca. 10 Gew.-% für die relativ schwerer löslichen Carbonsäuren variiert.

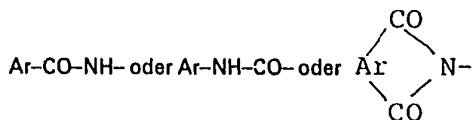
2. In Stufe 2 wird eine Gleichgewichtsmischung einer Caroschen Säure hergestellt durch Vermischen von i) Wasserstoffperoxid, ii) Schwefelsäure und iii) Wasser unter Rühren und Abkühlen auf unter ca. 50°C, wobei diese Mischung ca. 5 bis 30% Wasserstoffperoxid, eine ergänzende Menge an Schwefelsäure, so daß zusammen mit der in der Carbonsäurelösung aus Stufe 1 vorliegenden Schwefelsäure in der Reaktionsmischung am Ende der Stufe 3 eine Schwefelsäurekonzentration wie dort beschrieben vorliegt, und eine Restmenge an Wasser enthält, wobei der A-Wert, der das Gewichtsverhältnis von Schwefelsäure zur Gesamtmenge an Wasser plus Schwefelsäure in einer Zusammensetzung darstellt, für die Carosche Säurelösung nicht wesentlich höher oder niedriger als der A-Wert der in Stufe 1 hergestellten Carbonsäurelösung ist, und wobei die Minimumdifferenz zwischen den beiden A-Werten in dem Maße höher ist, in dem die Löslichkeit der Carbonsäure abnimmt.
3. In Stufe 3 wird eine Reaktionsmischung gebildet durch Einführen des in Stufe 1 erhaltenen Produkts unter Rühren in eine Menge an Caroscher Säure, die in Stufe 2 gebildet worden ist, und diese Reaktionsmischung wird bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 50°C gehalten, wobei die Einführungsgeschwindigkeit so gesteuert wird, daß die aliphatische Carbonsäure im wesentlichen ganz in Lösung bleibt, bevor sie mit Wasserstoffperoxid oder Monoperschwefelsäure reagiert und die Zugabe bereits dann gestoppt wird, wenn die Zusammensetzung der wäßrigen Phase einen Punkt erreicht hat, der innerhalb der für i), ii) und iii) gewählten Bereiche liegt, nämlich von ca. 3 bis 15% Wasserstoffperoxid, ca. 55 bis 80% Schwefelsäure, und einer Restmenge an Wasser von mindestens ca. 10%, was zur Folge hat, daß der A-Wert der wäßrigen Phase der Reaktionsmischung in Stufe 3 im wesentlichen konstant bleibt oder bei Zugabe der Carbonsäurelösung ansteigt, wobei das Ausmaß des Mindestanstiegs des A-Wertes zur Löslichkeit der Carbonsäure umgekehrt proportional ist.
4. Das feste Peroxysäureprodukt, das in Stufe 3 hergestellt worden ist, wird aus der wäßrigen Phase abgetrennt und als Produkt erhalten.

Zwecks Bestimmung der jeweils in einer Zusammensetzung, z. B. der Caroschen Säurelösung, vorhandenen Mengen an Schwefelsäure, Wasser und Wasserstoffperoxid, geben die angegebenen Zahlen die entsprechenden Mengen der drei Komponenten wieder, die vorhanden wären, wenn die Gleichgewichtsreaktion nicht stattfinden würde. So schließt z. B. der Zahlenwert für Schwefelsäure sowohl den Anteil ein, der tatsächlich in Peroxymonoschwefelsäure umgesetzt worden ist, als auch den Anteil, der nicht umgesetzt worden ist, und in gleicher Weise umfaßt der für Wasserstoffperoxid angegebene Wert den Anteil, der gleichfalls in Peroxymonoschwefelsäure umgesetzt worden ist.

Bei Anwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist es möglich, eine Umsetzung zwischen der Carbonsäure und der peroxidierenden Spezies, nämlich Wasserstoffperoxid oder H_2SO_5 , zu erhalten, ohne daß die Carbonsäure sich aus der Lösung absetzt. Dadurch ist das Verfahren einfacher und sicherer zu kontrollieren, weil die Möglichkeit ausgeschlossen ist, daß die Carbonsäure als getrennte Phase außerhalb der wäßrigen Phase vorliegt, in welcher die gewünschte Reaktion stattfindet. Die resultierende Peroxycarbonsäure hat, wie sich herausgestellt hat, eine geringere Löslichkeit als die Carbonsäure, aus welcher sie in der bestehenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet worden ist, und folglich fällt sie bei ihrer Bildung aus der Lösung aus. Diese Möglichkeit, die Eigenschaften des Carbonsäureausgangsmaterials in Verbindung mit der Zusammensetzung der Caroschen Säurephase zu kontrollieren, setzte die Erfindung in die Lage, ein Verfahren zur Verfügung stellen zu können, für welches nur ein verhältnismäßig geringer Gehalt an Schwefelsäure während mindestens eines größeren Teils der Reaktionszeit nötig ist, als vorher für ein unmittelbar vergleichbares absatzweises Verfahren empfohlen worden ist. Die Art und Weise der Zugabe der Carbonsäurelösung zu der Caroschen Säurelösung und die Zusammensetzung der beiden Reaktionsteilnehmer bedeutet, daß jegliche Änderung in der Zusammensetzung der wäßrigen Phase in der Reaktion zwar immer in Richtung von gefährlichen Zusammensetzungen geht, aber dieses Gefahrengebiet nicht durchquert. Demgemäß kann das Verfahren leicht abgebrochen werden und tatsächlich ist die Verfahrensfolge so festgelegt, daß die Reaktandenzugabe endet, bevor die Bildung einer gefährlichen Zusammensetzung möglich wird. Auch die Art und Weise der Zugabe der Carbonsäure in der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Gesamtmenge an gelösten organischen Verbindungen während des gesamten Verfahrens in der Reaktionsmischung sehr niedrig gehalten wird, wenn peroxidierende Substanzen vorhanden sind. Dies stellt wiederum ein Merkmal dar, daß den sicheren Ablauf des Verfahrens fördert.

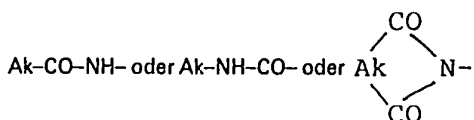
Es ist auch ein Vorteil, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Verfahrensweise von Parker et al. umgeht, welche das Einführen von Wasserstoffperoxidlösung in eine Carbonsäure/Schwefelsäure vorsah. Beim Parkerverfahren werden nicht nur die ziemlich kleinen Kristalle gebildet, wie kritisch von Hutchins bemerkt worden ist, sondern es weist auch noch den viel größeren Nachteil auf, daß die Zusammensetzung der wäßrigen Schwefelsäurephase sich unvermeidbar äußerst gefährlichen Konzentrationsbereichen nähert, nämlich 85/90% Schwefelsäuregehalt, und zwar infolge der stufenweisen Zugabe von Wasserstoffperoxidlösung. Auch erreicht bei diesem Verfahren die in der wäßrigen Phase vorhandene Menge an organischem Material ein Maximum, wenn eine peroxidierende Substanz vorliegt, was die Sicherheit während der Durchführung des Verfahrens herabsetzt. Das Parker-Verfahren kann nur für die Durchführung im Labor-Maßstab hinter geeigneten Schutzschirmen in Betracht gezogen werden und ist für die Durchführung in einer kommerziellen Anlage absolut ungeeignet. Man kann also feststellen, daß das Verfahren vorliegender Erfindung die Vorteile des Arbeitens mit einer vorbereiteten Caroschen Säurelösung und die Vorteile des Einsetzens von Carbonsäure in flüssiger Form miteinander verbindet. Das Verfahren vorliegender Erfindung ist anwendbar bei der Bildung von Peroxysäuren aus schwer wasserlöslichen aliphatischen Carbonsäuren. Dieser Begriff umfaßt nicht nur Verbindungen mit lediglich einer linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffstruktur, die mindestens einen Carbonsäuresubstituenten aufweist, sondern außerdem Derivate, in welchen ein weiterer Substituent, wie z. B. eine aromatische Gruppe, so von dem Carbonsäuresubstituenten durch die aliphatische Kohlenwasserstoffstruktur getrennt ist, daß er keinen wesentlichen Einfluß auf die Peroxidationsreaktion ausübt; d. h. das Ausgangsmaterial hat in der Nähe des Reaktionspunktes eine im wesentlichen aliphatische Struktur. Demgemäß sieht das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangsmaterial lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen vor, einschließlich Pelargonsäure, Iso-Pelargonsäure, Caprinsäure und Laurinsäure, oder Mischungen aus zwei oder mehreren davon. Alternativ dazu kann das Ausgangsmaterial aliphatische Dicarbonsäuren umfassen, vielfach alpha-, omega-Dicarbonsäuren mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, einschließlich Suberinsäure, Azelainsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,2-Dodecandicarbonsäure, 1,14-Tetradecandicarbonsäure und 1,16-Hexadecandicarbonsäure.

Eine dritte und möglicherweise interessante Variation besteht darin, daß das Ausgangsmaterial Verbindungen der allgemeinen Formel R^o-A-CO_2H umfassen kann, in welcher A ein Kohlenwasserstoffdiradikal darstellt, das den Substituenten R^o vom dem Carbonsäure-Kohlenstoffatom durch mindestens 3 und oft 3 bis 8 Kohlenstoffatome linear trennt, und R^o ein nicht-aliphatischer Substituent ist. R^o kann ein unsubstituierter aromatischer Rest sein, wie z. B. Phenyl, oder kann durch einen nicht störenden Substituenten, wie eine Alkyl- oder Halogengruppe, z. B. Methyl, tertiäres Butyl, Chlor oder Brom, substituiert sein oder eine aromatische Amid- oder Imidgruppe umfassen, d. h. einer der Formeln:



entsprechen, in welchen Ar vorzugsweise eine Phenylgruppe darstellt. Es läßt sich erkennen, daß die Phenylgruppe selbst durch eine Alkylgruppe mit z. B. bis zu 12 Kohlenstoffatomen und/oder durch eine zweite Amidokancarcbonsäure- oder eine Imidoalkancarcbonsäuregruppe substituiert sein kann. Das Verfahren läßt sich insbesondere anwenden bei Phthalamidoalkancarcbonsäuren und Phthalimidoalkancarcbonsäuren mit 4 bis 7 linearen Kohlenstoffatomen in der Alkancarcbonsäuregruppe, wie z. B. Phthalimidohexancarcbonsäure, die im folgenden aus Gründen der Vereinfachung PICA genannt wird.

Als Alternative kann in einer vierten Abwandlung des Verfahrens, die der dritten Variation ähnlich ist, das Ausgangsmaterial eine Amido- oder Imidoalkancarcbonsäure der Formel R^o-A-CO_2H sein, in welcher A ein Kohlenwasserstoffdiradikal darstellt, welches den Substituenten R^o vom Carbonsäure-Kohlenstoffatom durch mindestens 2 und oft bis zu 7 Kohlenstoffatome linear trennt, und R^o ein aliphatischer Substituent ist, welcher die Unterformeln



aufweist, in welchen Ak eine Alkylgruppe mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen oder eine Dimethylengruppe ist, gegebenenfalls alkyl-substituiert ist oder ein Teil eines cycloaliphatischen Kerns ist. Repräsentative Verbindungen umfassen Octanamido- oder Nonanamidobornsteinsäure, Succinimidobuttersäure oder Hexahydrophthalimidocaprinsäure.

Innerhalb des weiten Bereichs der vorliegenden Erfindung unterliegen der Kontrolle des Verfahrenslleiters eine Vielfalt von Variablen. Dazu gehören vor allem die Zusammensetzung der Carbonsäurelösung, die Zusammensetzung der Caroschen Säurelösung, das Gewichtsverhältnis der beiden eingesetzten Lösungen insgesamt und die Temperatur der Reaktionsmischung in Stufe 3.

Man muß sich darüber im klaren sein, daß die Löslichkeitseigenschaft des Carbonsäureausgangsmaterials beträchtlichen Einfluß auf die Auswahl der Werte für die Variablen innerhalb des weiten Bereichs der Erfindung bei der Durchführung des Verfahrens hat. Als allgemeine Richtlinie gibt es einen bevorzugten Arbeitsbereich bezüglich der Bedingungen für das jeweilige Ausgangsmaterial, welcher in Abhängigkeit von den Lösungseigenschaften der Carbonsäure in wäßrigen Schwefelsäureflüssigkeiten festgelegt wird. Als allgemeine Richtlinie kann man sagen, daß bei Carbonsäureausgangsmaterialien, deren Löslichkeit sich im oberen Löslichkeitsbereich befindet, wie z. B. PICA, die Anwendung weniger scharfer Verfahrensbedingungen günstiger ist als bei Carbonsäuren, deren Löslichkeit sich im unteren Löslichkeitsbereich befindet, wie z. B. Dodecandicarbonsäure, im folgenden manchmal mit DDA abgekürzt. In diesem Zusammenhang bedeutet der Begriff „scharf“ vor allem die Anwesenheit einer größeren Menge an Schwefelsäure in der Lösung, in welcher die Carbonsäure in Stufe 1 gelöst wird, oder alternativ dazu (oder zusätzlich) die Anwendung eines größeren Verhältnisses von Carbonsäurelösung, die in Stufe 1 hergestellt wurde, zu Caroscher Säurelösung, die in Stufe 2 hergestellt wurde. Die Anwendung schärferer Bedingungen zieht einen höheren Schwefelsäuregehalt in der Reaktionsmischung nach sich, als es bei weniger scharfen Bedingungen der Fall wäre. Außerdem werden schärfere Bedingungen vorzugsweise zusammen mit höheren Verfahrenstemperaturen angewandt. Die nachfolgende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen ist daher unter Berücksichtigung der obigen allgemeinen Ausführungen zu verstehen.

Der Bereich von Schwefelsäurekonzentrationen, deren Anwendung praktisch durchführbar ist, hängt von der Art der eingesetzten Carbonsäure ab. Es ist praktisch möglich, Schwefelsäure von mindestens 90% einzusetzen und manchmal sehr geeignet und vorteilhaft, Schwefelsäure von mindestens 95 Gew.-% zu verwenden, und zwar als Lösungsmittel für Carbonsäuren mit einer Löslichkeit ähnlich der Löslichkeit von DDA, d. h. Carbonsäuren mit schlechteren Lösungseigenschaften. Ebenso ist es praktisch durchführbar, solche Schwefelsäurekonzentrationen für die Carbonsäurereaktanden einzusetzen, die etwas leichter löslich sind als DDA, aber mit steigender Löslichkeit der Carbonsäure wird es zunehmend günstiger, eine weniger starke Schwefelsäure als Lösungsmittel einzusetzen. Für eine Verbindung wie z. B. PICA, ist es unter einigen Aspekten vorteilhaft, in Stufe 1 eine Schwefelsäurekonzentration von nur ca. 80% einzusetzen.

Die Lösungen lassen sich in Stufe 1 herstellen, einfach durch Mischen der beiden Komponenten bei geeigneter Temperatur, um den Auflösungsprozeß zu beschleunigen, und vorzugsweise unter abgeschlossenen Bedingungen, um das Entweichen von Teilchen von Carbonsäure in die Atmosphäre zu verhindern bzw. auf ein Minimum zu reduzieren. Lösungen können sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen, die aber vorzugsweise nicht über 60°C liegen, hergestellt werden. Es ist besonders vorteilhaft, wenn die Lösung nach ihrer Herstellung eine Temperatur aufweist, die nicht höher ist als die Temperatur in Stufe 3, wenngleich zum Zweck der Beschleunigung der Auflösung der Carbonsäure das Schwefelsäurelösungsmittel während des Lösens erhitzt werden kann und anschließend gekühlt wird, bzw. dieses auf die für seine Einführung in die

Reaktionsmischung gewünschte Temperatur abkühlen kann. Es ist ersichtlich, daß diese Technik es, dem das Verfahren durchführenden Fachmann, ermöglicht, die Verwendung von feingemahlten festen Teilchen, wie sie von Bettle in seiner obengenannten US-Patentschrift beschrieben werden, zu vermeiden, wodurch das mit dem Verfahren von Bettle verbundene Staubproblem und Risiko ausgeschlossen wird. Es läßt sich ferner feststellen, daß solche günstigen Bedingungen mit erheblich mehr Gefahren verbunden wären, wenn die Auflösung in Gegenwart von peroxidierenden Substanzen stattfinden müßte, d. h. in einer nicht der vorliegenden Erfindung entsprechenden Art und Weise.

Die Zusammensetzung der in der zweiten Stufe hergestellten Caroschen Säurelösung wird im Hinblick auf die Zusammensetzung des Schwefelsäurelösungsmittels für die Carbonsäure bestimmt, so daß die durch die beiden Zusammensetzungen vorhandene Gesamtmenge an Schwefelsäure für das gewählte Carbonsäureausgangsmaterial und Peroxysäureprodukt geeignet ist. Hat die eine Zusammensetzung einen relativ hohen Schwefelsäuregehalt, dann weist die andere Zusammensetzung einen entsprechend niedrigen Schwefelsäuregehalt auf, immer im Hinblick auf die Gesamtbedingungen für das Carbonsäureausgangsmaterial.

Ein weiterer impliziter Faktor, dem Rechnung getragen wird bei der Bestimmung der tatsächlichen Schwefelsäurekonzentration in der Caroschen Säure zwecks zur Verfügungstellung der Komplementärmenge ist das Gesamtvolumen an Flüssigkeit in der Reaktionsmischung am Ende der Zuführung der Carbonsäurelösung in Stufe 3 in bezug auf die Menge an als Feststoff vorliegender Percarbonsäure. Ist das Verhältnis der beiden zueinander gering, dann ist auch die Schwefelsäurekonzentration in der Caroschen Säure relativ niedrig und umgekehrt, um zu erreichen, daß in der wäßrigen Phase der Reaktionsmischung am Ende der Zuführung der Carbonsäurelösung die gleiche Schwefelsäurekonzentration vorhanden ist. Der sich dabei ergebende Unterschied in der Stärke der Caroschen Säurelösung ist natürlich ausgeprägter, wenn die höchste Schwefelsäurekonzentration für das Auflösen der Carbonsäure eingesetzt wird.

Die Konzentration der Schwefelsäure in der Caroschen Säurelösung liegt normalerweise im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, beträgt oft mindestens 35 Gew.-% und liegt üblicherweise im Bereich von 40 bis 65 Gew.-%.

Für die am schwersten löslichen Ausgangsmaterialien, wie DDA oder Dicarbonsäuren mit noch höherem Gewicht, ist es bei einigen Ausführungsformen wünschenswert, wenngleich nicht unbedingt notwendig, Carosche Säurelösungen einzusetzen, deren Schwefelsäuregehalt am oberen Ende des Bereichs liegt. Beispielsweise ist eine Konzentration von ca. 55 bis 65 Gew.-% Schwefelsäure in Verbindung mit einem Wasserstoffperoxidgehalt von vorzugsweise ca. 10 bis 20%, insbesondere von 12 bis 18%, und Wasser als Rest geeignet. Für die leichter löslichen Carbonsäureausgangsmaterialien, wie PICA oder Alkylamidobernsteinsäuren, bei anderen Ausführungsformen empfiehlt es sich oft, mit einer Zusammensetzung zu beginnen, die etwas geringere Mengen an Schwefelsäure enthält als für DDA angegeben ist, wie z. B. in einem Zwischenbereich von 45 bis 55 Gew.-% oder sogar 40 bis 45 Gew.-%, und eine entsprechend höhere Menge an Wasser zu verwenden, so daß sich der Einsatz einer relativ geringeren Schwefelsäurekonzentration in der Reaktionsmischung vorteilhaft auswirkt. Der Wasserstoffperoxidgehalt wird vorzugsweise im Bereich von 10 bis 20 und insbesondere von 12 bis 18 Gew.-% gewählt. Dies ist ein Vorteil bei Verbindungen wie PICA, die unter Bedingungen peroxidiert werden können, die noch weiter außerhalb der gefährlichen Bereiche liegen.

In weiteren Ausführungsformen ist es möglich, Carosche Säurelösungen mittlerer Stärke in Verbindung mit irgendeiner Carbonsäure einzusetzen, vorausgesetzt, daß die Gesamtmenge an Schwefelsäure in der Reaktionsmischung in Stufe 3 hoch genug ist, so daß die Peroxycarbonsäure ausfallen kann. Eine solche Verfahrensvariante wird vorzugsweise in Verbindung mit entweder verlängerter Zugabezeit der Carbonsäurelösung in die Reaktionsmischung und/oder verlängerter nachfolgender Zugabe- oder Digestionsphase angewendet. Für die Verwendung in Verbindung mit schwerer löslichen Säuren liegt die Schwefelsäurekonzentration in der Caroschen Säurelösung üblicherweise bei mindestens 35 Gew.-%. Mit steigender Löslichkeit der Carbonsäure fällt die praktische untere Grenze für die Schwefelsäurestärke schrittweise unter 35%.

Aus Gründen der Vereinfachung wird nachstehend ab und zu der Begriff „A-Wert“ einer wäßrigen Zusammensetzung verwendet, mit welchem der Bruchwert gemeint ist, den man erhält, wenn man das Gewicht der darin enthaltenen Schwefelsäure S durch die Summe der Gewichte der darin enthaltenen Schwefelsäure und des darin enthaltenen Wassers (S + W) dividiert. Ein wesentlicher Faktor des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Stärkedifferenz der in Stufe 1 und 2 eingesetzten Schwefelsäurelösungen, die als Differenz im A-Wert (ΔA) zwischen den beiden Reagenzlösungen, $A_1 - A_2$, ausgedrückt werden kann. Die Minimal- und Maximaldifferenz des ΔA -Wertes ist dementsprechend ca. 0 bis 0,9. Die praktische anwendbare Bereichsbreite variiert entsprechend der Löslichkeit der Carbonsäure, welche peroxidiert wird. Für Carbonsäuren wie die Dodecandicarbonsäure liegt der Wert A_1 normalerweise mindestens um 0,2 über dem Wert A_2 , und beträgt normalerweise weniger als 0,6, wobei er manchmal im Bereich von 0,2 bis 0,3, aber auch von 0,3 bis ca. 0,5 liegt. Mit steigender Löslichkeit der Säure in Annäherung an oder über die Löslichkeit von PICA hinaus wird der praktische Bereich für ΔA breiter, wobei der Minimalwert ΔA für die praktische Durchführung sich gegen 0 bewegt und der Maximalwert ΔA auf bis zu 0,9 steigt. In Stufe 2 ist die Bildung der Caroschen Säure eine stark exotherme Reaktion und dementsprechend wird die Zusammensetzung normalerweise durch einen Kühlmantel oder durch Kühlschlangen gekühlt, durch welche eine Kühlflüssigkeit gepumpt wird, oder dadurch, daß man sie durch einen kühlenden Wärmeaustauscher leitet. Geeigneterweise wird die Kühlung so gesteuert, daß die Temperatur mit der Verfahrenstemperatur von Stufe 3 gleich ist, bzw. an diese angereichert ist. Man darf es als Vorteil des vorliegenden Verfahrens ansehen, daß ein beträchtlicher Teil der bei der Durchführung einer Peroxidation in einem Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid-Reaktionsmedium auftretenden Wärme erzeugt und abgeführt werden kann, bevor organische Verbindungen vorliegen, wodurch die Gefahr eines unabsichtlich ausgelösten, sich selbst beschleunigenden Zersetzungs Vorganges sehr gering gehalten werden kann.

Die Temperatur der Reaktionsmischung wird vorzugsweise in einem Unterbereich des breiten Bereichs gehalten, der sich umgekehrt proportional zur relativen Löslichkeit der Carbonsäure in wäßrigen Schwefelsäuremischungen verändert. Da die relative Löslichkeit von den schwer löslichen Verbindungen, wie DDA, zu den weniger schwer löslichen Verbindungen hin, wie PICA, ansteigt, sinkt die bevorzugte Reaktionstemperatur vom Unterbereich von 35 bis 45°C auf den Unterbereich von 15 bis 30°C ab. Das Aufrechterhalten der Mischung in dem bevorzugten unteren Temperaturbereich trägt zur Förderung einer wirksamen Ausgeglichenheit zwischen Kristall-Kernbildung und Wachstum der gewählten Peroxysäure bei, wodurch ein leichter gewinnbares Produkt und eine Reaktionsmischung mit geeigneter Viskosität erhalten werden.

Einer der wichtigsten Aspekte des vorliegenden Verfahrens liegt in der Stufe 3, nämlich das Kontrollieren der Zufuhrgeschwindigkeit der Carbonsäurelösung in die Carosche Säurelösung. Qualitativ ist die Geschwindigkeit gering und ansteigend, d. h., die Lösung wird als Strom zugeführt bzw. in Form extrem geringer Anteile, was für die praktische Durchführung sich im wesentlichen wie ein Strom darstellt. Die Geschwindigkeit wird kontrolliert, um zu verhindern, daß die Carbonsäure ausfällt, wenn sie mit der Caroschen Säurelösung zusammentrifft. Durch Laboruntersuchungen und vorheriges Beobachten des Löslichkeitsprofils für das Ausgangsmaterial kann natürlich für jedes Ausgangsmaterial unter den herrschenden Bedingungen eine geeignete Geschwindigkeit bestimmt werden. Die am meisten bevorzugte Geschwindigkeit liegt im Hinblick auf einen möglichst hohen Durchsatz nahe der Geschwindigkeit, bei welcher die Carbonsäure in wesentlichem Ausmaß ausfallen würde. Selbstverständlich hängt eine solche Geschwindigkeit sowohl von der Temperatur als auch von der Zusammensetzung der wäßrigen Phase sowie der Art der zugeführten Carbonsäurezusammensetzungen ab.

Die Zufuhrgeschwindigkeit der Carbonsäurelösung in Stufe 3 kann während des gesamten Zuführens der Carbonsäure so beibehalten werden, wie sie anfangs war, wird jedoch in einer bevorzugten Ausführungsform mit fortschreitender Reaktion erhöht. Diese Erhöhung ist im Anfangsstadium meist gering und wird gegen Ende der Reaktion beschleunigt. Bei dieser Verfahrensweise ändert sich die Geschwindigkeit zusammen mit dem Schwefelsäuregehalt in der wäßrigen Phase. Es läßt sich weiter feststellen, daß durch die Zunahme der Zugabegeschwindigkeit das Kühlsystem der Anlagenkapazität besser angepaßt werden kann. Am Anfang ist der Unterschied zwischen dem Flüssigkeitskörper der Caroschen Säure und der Carbonsäurelösung am größten, so daß auch die Verdünnungswärme am größten ist. Später, wenn der Unterschied in der Zusammensetzung geringer wird, so daß auch die Verdünnungswärme pro Zugabeeinheit an Carbonsäurelösung entsprechend geringer wird, wird die Zufuhrgeschwindigkeit der Lösung höher, so daß die beiden Wirkungen gegeneinander ausgeglichen werden. Dies ermöglicht es, dem das Verfahren durchführenden Fachmann, die Größe der Kühlanlage zu optimieren.

Ein weiterer Vorteil dieser Art und Weise des Zuführens von Carbonsäure besteht in der geeigneten Kernbildungsgeschwindigkeit und der gleichmäßigen Ablagerung des Peroxysäureprodukts, wobei vor allem unter bevorzugten Kernverfahrensbedingungen ein relativ grobes und leicht filtrierbares kristallines Produkt gebildet wird. Die Gesamtzeit der Zugabe der Carbonsäurelösung liegt oft im Bereich zwischen 30 und 200 Minuten, wobei der bevorzugte Zeitraum innerhalb dieses Bereiches von der Löslichkeit der Carbonsäure unter den herrschenden Bedingungen abhängt, d. h. je höher die Löslichkeit ist, um so kürzer ist die zulässige Zufuhrzeit. Wie bereits oben erwähnt, steigt die Löslichkeit mit sowohl steigendem Schwefelsäuregehalt als auch mit steigender Temperatur. Wenigstens bis zu einem gewissen Grad läßt sich eine relative Abnahme der Löslichkeit durch ein Erhöhen der Reaktionstemperatur ausgleichen. Die Zugabezeit liegt oft im Bereich von 45 bis 90 Minuten bei einer bevorzugten Temperatur der Reaktionsmischung in Stufe 3 von 15 bis 30°C für Säuren wie PICA, welche sich für Säuren, wie DDA, bis zu einer bevorzugten Temperatur der Reaktionsmischung von ca. 35 bis 45°C erhöht. Man kann selbstverständlich auch eine niedrigere Zugabegeschwindigkeit der Carbonsäurelösung wählen, wie z. B. im Bereich von 90 bis 150 Minuten, allerdings wird dadurch der Durchsatz verringert. Was die Produktqualität betrifft, ist die herabgesetzte Geschwindigkeit oft mindestens so vorteilhaft wie die geringfügig höhere Zufuhrgeschwindigkeit.

Wenngleich die Reaktion beendet werden kann, sobald das gesamte Carbonsäurezufuhrmaterial zugegeben worden ist, ist es doch vorteilhaft, sie für eine gewisse Zeit fortzusetzen, ein welcher sie vollständig abgeschlossen werden kann und, falls erwünscht, eine Digestion des kristallinen Produkts stattfinden kann. Das ist vor allem dann wünschenswert, wenn ΔA im Bereich von mindestens 0,4 liegt. Ein geeigneter Zeitraum nach Abschluß der Zufuhr liegt oft bei bis zu 150 Minuten und beträgt manchmal 10 bis 60 Minuten. In anderen Fällen, wenn der Wert ΔA hoch war, kann der Zeitraum 60 bis 120 Minuten betragen. Somit liegt ein geeigneter Gesamtzeitraum für ein Ausgangsmaterial wie PICA bei ca. 80 bis 100 Minuten bei einer bei Raumtemperatur stattfindenden Reaktion, auch wenn er manchmal 100 bis 150 Minuten dauern kann.

Die Gesamtmenge an pro Volumeneinheit Carosche Säurelösung zuzuführender Carbonsäurelösung hängt natürlich von der tatsächlichen Zusammensetzung einer jeden der beiden und vor allem von der Konzentration der Carbonsäure im Schwefelsäurelösungsmittel ab. In vielen Fällen wird die Carbonsäurekonzentration in einem Bereich von 20 bis 40 Gew.-% gewählt, in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Materials und von der Viskosität der resultierenden Lösung. Im unteren Bereich der Carbonsäurekonzentrationen, beispielsweise 20- bis 25%ige Lösungen, liegt das Gewichtsverhältnis von Carbonsäurelösung zu Caroscher Säure im allgemeinen im Bereich von 1,5:1 bis 1:1,7. Dies kann vor allem für Säuren wie PICA vorteilhaft sein. Mit steigender Carbonsäurekonzentration verändert sich das Verhältnis zugunsten von mehr Caroscher Säure in Richtung auf den Verhältnisbereich von 1:1,8 bis ca. 1:2,5 bei einer Carbonsäurekonzentration von ca. 35%. Die gesamte Bereichsbreite liegt daher normalerweise bei 1,5:1 bis 1:2,5. Bei vielen Ausführungsformen wird ca. die Hälfte bzw. 40 bis 60% des Gesamtgehalts an Schwefelsäure als Lösungsmittel für die Carbonsäure und als ergänzende Menge in der Caroschen Säurelösung eingesetzt. Bei einigen anderen Ausführungsformen, in welchem ΔA hoch ist, ist der Anteil an Schwefelsäure in der Carbonsäurelösung erheblich höher und liegt im Bereich von 60 bis 75%. In jedem Fall wird, in Anbetracht der Tatsache, daß die Wasserstoffperoxydkonzentration in der Caroschen Säurelösung vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% beträgt, das Wasserstoffperoxyd in einer Menge eingesetzt, die normalerweise erheblich über der stöchiometrischen Menge liegt. Die wäßrige Phase der Reaktionsmischung enthält normalerweise einen höheren Gewichtsanteil und in vielen Ausführungsformen einen wesentlich höheren Gewichtsanteil an Schwefelsäure am Ende von Stufe 3 als am Anfang, in Abhängigkeit von ΔA . Obwohl es durchführbar wäre, bei solchen Ausführungsformen, bei welchen der Schwefelsäureanteil erheblich ansteigt, so zu verfahren, daß man die Carbonsäurelösung so lange zugeführt, bis ein vorbestimmter maximaler Schwefelsäuregehalt erreicht ist, wobei der tatsächliche Wert in Hinblick auf die Löslichkeit der Carbonsäure und der Percarbonsäure festgelegt wird, ist es oft vorteilhafter, die geeigneten Mengen der beiden Lösungen in Stufen 1 und 2 herzustellen, um dann beim vollständigen Zusammenmischen diesen Schwefelsäuregehalt zu erhalten.

Die Soll-Mengen an Schwefelsäure und Wasser in der wäßrigen Phase der Reaktionsmischung am Ende der Reaktionszeit werden normalerweise unter Berücksichtigung der Löslichkeitseigenschaften des Carbonsäure-Reaktanden und des Peroxycarbonsäureprodukts und gewöhnlich in einem Bereich von 55 bis 80 Gew.-% Schwefelsäure und 10 bis 40% Wasser festgelegt. Für ein Produkt, wie Phthalimidoperoxyhexancarbonsäure, wird der endgültige Schwefelsäuregehalt oft im Bereich von ca. 60 bis 67 Gew.-% und mehr in der wäßrigen Phase gewählt, was einem A-Wert entspricht, der oft von 0,7 bis 0,75 beträgt. Für die Herstellung von relativ gut löslichen Peroxysäuren, wie z. B. p-Chlorperoxyadipansäure, kann es vorteilhaft sein, wenn der endgültige Schwefelsäuregehalt ebenfalls im Bereich von 60 bis 67 Gew.-% liegt, aber vorteilhafter ist es, wenn der Gehalt

unter 60 Gew.-% liegt, wie z. B. 55 bis 60 Gew.-% und der gewählte End-A-Wert wäre dementsprechend niedriger als 0,7, wie z. B. 0,6 bis 0,7. Für weniger lösliche Peroxysäuren, wie z. B. die Diperoxydodecandicarbonsäure, überschneidet sich der bevorzugte A-Wert-Bereich in der Reaktionsmischung am Ende von Stufe 3 an seinem unteren Ende leicht mit dem oberen Ende des Bereichs für leichter lösliche Peroxysäuren beträgt von ca. 0,72 bis ca. 0,8 und vor allem bis zu 0,76. Das bedeutet, daß der bevorzugte Bereich für Restmengen an Schwefelsäure in der Reaktionsmischung entsprechend höher ist, und zwar ca. 65 bis 75 Gew.-% beträgt und daß der entsprechende Wassergehalt sich seinem unteren Bereichsende nähert, nämlich von 10 bis 25% beträgt. Der A-Wert ändert sich sobald der Carbonsäurelösung eine stärkere Schwefelsäure zugegeben wird. Diese Wirkung könnte, falls erwünscht, noch erhöht werden, indem man zusätzlich noch konzentrierte Schwefelsäure zugibt oder indem man die Carbonsäurelösung mittels zusätzlicher Schwefelsäure verdünnt.

Die Reaktion in Stufe 3 kann in Gegenwart von zusätzlichem Feststoffmaterial durchgeführt werden, was in der Praxis normalerweise eine zusätzliche Menge an Peroxysäure ist, die z. B. in einem vorhergehenden Reaktionsansatz hergestellt worden ist. Die Menge solcher zusätzlicher Feststoffe wird oft im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung. Das Vorhandensein solcher Feststoffe kann dazu führen, daß die durchschnittliche Teilchengröße des Produkts größer wird.

Die Reaktion kann in herkömmlichen Reaktionsgefäßen oder -behältern durchgeführt werden, welche mit Vorrichtungen ausgestattet sind, die ein sorgfältiges Rühren der Mischung, vorzugsweise unter Vermeidung übermäßiger Scherkräfte, ermöglicht, so daß das Zerkleinern der Produktkristalle möglichst ausgeschlossen wird.

Die Gefäße und das Leitungssystem sollten vorzugsweise aus gegenüber wäßrigen Schwefelsäurelösungen korrosionsbeständigen Materialien bestehen, wie z. B. entsprechend veredeltem Stahl, oder mit einer entsprechend widerstandsfähigen elastomeren Auskleidung versehen sein.

Am Reaktionsende wird das teilchenförmige Peroxysäureprodukt von der wäßrigen Phase abgetrennt. Dafür lassen sich herkömmliche Fest-/Flüssig-Trennvorrichtungen verwenden, u. a. Filter und Zentrifugen. Aufgrund der Art und Weise der Herstellung des Produkts, konnte man feststellen, daß es nur einen sehr niedrigen Carbonsäuregehalt aufweist. Deshalb weist in vielen Fällen das Produkt nicht nur eine hohe Reinheit auf, sondern es wird auch ein hoher Umwandlungsgrad in die Percarbonsäure erreicht.

Die feste Phase wird als das Produkt zurückbehalten und enthält gewöhnlich einen erheblichen Gewichtsanteil an wäßriger Phase. Da eine Schwefelsäureverunreinigung die Stabilität der Peroxycarbonsäuren beeinträchtigen kann, wird das Produkt vorzugsweise mit Wasser gewaschen und getrocknet. Als alternative Möglichkeit oder zusätzlich und in Abhängigkeit von der der Peroxysäure eigenen Sicherheit, kann es wünschenswert sein, die Peroxysäure zu desensibilisieren, bevor man sie austrocknen läßt. Dies kann mittels bekannter Techniken erzielt werden, wie z. B. die In-situ-Teilneutralisation der mitgeführten Schwefelsäure mit einem geeigneten Alkali, wie Natrium oder Magnesiumhydroxid, und/oder durch Mischen des feuchten Produkts mit einem Desensibilisierungsmittel, wie Borsäure oder Natrium- oder Magnesiumsulfat, das schon vorher hergestellt worden ist. Eine solche Desensibilisierung ist vor allem bei den Diperoxyalkancarbonsäuren, wie DPDDA, ratsam, ist aber oft unnötig im Fall der viel sichereren Verbindungen, wie Phthalamidoperoxyhexancarbonsäure oder Phthalamidoperoxyhexancarbonsäure.

Die Mutterlauge enthält einen wesentlichen Gehalt an Wasserstoffperoxid/Permonoschwefelsäure. Um das Verfahren wirtschaftlicher zu machen, kann man die Mutterlauge zumindest teilweise im Kreislauf rückführen, nachdem ihre Zusammensetzung annähernd an diejenige der in Stufe 2 hergestellten Carbonsäurelösung angepaßt worden ist. Eine solche Anpassung erreicht man durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser, um den A-Wert und die konzentrierte Wasserstoffperoxidlösung zu reduzieren und den restlichen Wasserstoffperoxidgehalt zu erhöhen. Diese Verdünnungen können nacheinander oder gleichzeitig durchgeführt werden. In der Praxis ist es oft nicht möglich, das gesamte Volumen der Mutterlauge im Kreislauf rückzuführen, weil die erhaltene Menge an Lauge im allgemeinen und an Schwefelsäure im besonderen zu groß ist. Unter solchen Umständen ist der Verlust einer Teilmenge der Mutterlauge für die Entfernung von Nebenprodukten aus der Reaktion und insbesondere von Zersetzungsprodukten der Carbonsäure förderlich und dadurch auch für die Reduzierung der Geschwindigkeit, mit welcher diese sich während der vielfachen Kreisläufe der Mutterlauge anreichern würden. In periodischen Abständen kann, falls erwünscht, die gesamte eingesetzte Menge der Mutterlauge abgezogen werden.

Falls erwünscht, kann die Mutterlauge mit einem wäßrigen Medium verdünnt werden, wie z. B. mit Wasser oder einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, entweder in einer Menge, die für die Kreislaufführung ausreicht, oder in einer Überschußmenge. Das Nettoergebnis der Verdünnung ist die Reduzierung der Löslichkeit des Peroxysäureprodukts und dadurch die Bildung einer weiteren Menge eines Niederschlags, welcher anschließend gewonnen werden kann. Eine alternative oder zusätzliche Maßnahme zur Reduzierung der Peroxysäurelöslichkeit umfaßt das Kühlen der Lauge, vorzugsweise bis unter 10°C oder bis zu einer Temperatur, die um mindestens 10°C unter der Reaktionstemperatur von Stufe 3 liegt. Durch beide Maßnahmen wird die Menge an Carbonsäuren und an im Kreislauf rückgeführtem Peroxysäureprodukt auf ein Minimum reduziert, so daß das Ausmaß ihres Abbaus gleichfalls auf ein Minimum reduziert wird. Durch das Reduzieren des restlichen Gehalts an organischem Material in Lösung, wird das Rückführen der Mutterlauge im Kreislauf zu einem weniger riskanten Verfahren.

Die nach dem Verfahren vorliegender Erfindung hergestellten Peroxycarbonsäuren können für die für solche Verbindungen Verwendungszwecke eingesetzt werden, einschließlich der Verwendung in Stoffbleich- und Waschzusammensetzungen, und vor allem solchen, die beim Arbeiten mit handwarmen oder niedrigeren Temperaturen eingesetzt werden, in Desinfektionsmitteln oder Mitteln zur Keimfreimachung für feste Oberflächen, flüssige Medien oder Gase, oder als Reaktionsmittel für Oxidationsreaktionen oder für die Polymerisation oder das Vernetzen von äthylenisch ungesättigten Materialien.

Nachdem die Erfindung in allgemeinen Ausdrücken beschrieben worden ist, werden bestimmte Ausführungsformen nunmehr anhand folgender Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

30g Phthalimidohexancarbonsäure wurden in 90g 80-Gew.-%iger Schwefelsäurelösung bei 20°C gelöst. Eine Carosche Säurelösung wurde hergestellt durch Mischen von Wasser, konzentriertem Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlen auf 20°C, wobei 90g einer Lösung mit einem Gehalt von 50 Gew.-% Schwefelsäure, 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 30 Gew.-% Wasser erhalten wurden, was einem A-Wert von 0,625 entspricht.

Die Lösung der Phthalimidohexancarbonsäure wurde dann in die Carosche Säurelösung mit einer Geschwindigkeit von 2g pro Minute und unter ständigem Rühren und Abkühlen auf 20°C eingespeist. Dieser Einspeisungsvorgang war nach 1 Stunde abgeschlossen, und die Reaktionsmischung, welche die Form einer dickflüssigen Aufschlämmung hatte, wurde weitere 30 Minuten lang gerührt. Die Mischung wurde dann gefiltert und die Feststoffe wurden mit 3 Anteilen von je 200ml demineralisiertem Wasser gewaschen, was zu 26,1g eines weißen kristallinen Produkts führte, das sich in der Analyse als Phthalimidoperoxyhexancarbonsäure mit einer Reinheit von 96% bestätigte. Die Mutterlauge wurde für die Rückführung im Kreislauf einbehalten.

Beispiel 2

30g Phthalimidohexancarbonsäure wurden in 40,5g 98-Gew.-%iger Schwefelsäurelösung bei 20°C gelöst. Eine Carosche Säurelösung wurde hergestellt durch Mischen von Wasser, konzentriertem Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlen auf 20°C, wobei 130,5g einer Lösung mit einem Gehalt von 50 Gew.-% Schwefelsäure, 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 30 Gew.-% Wasser erhalten wurden, was einem A-Wert von 0,625 entspricht.

Die Lösung der Phthalimidohexancarbonsäure wurde dann zu der Caroschen Säurelösung mit einer Geschwindigkeit von 1,18g pro Minute und unter ständigem Rühren und Abkühlen auf 20°C zugegeben. Der Zugabevorgang war nach einer Stunde abgeschlossen und die Reaktionsmischung, welche die Form einer dickflüssigen Aufschlämmung hatte, wurde auf 10°C abgekühlt und 1 weitere Stunde lang gerührt. Die Mischung wurde gefiltert und die Feststoffe wurden mit 3 Anteilen von je ca. 200ml demineralisiertem Wasser gewaschen, wobei 23,8g eines weißen kristallinen Produkts erhalten wurden, das sich in der Analyse als Phthalimidoperoxyhexancarbonsäure mit einer Reinheit von 99,9% bestätigte. Die Mutterlauge wurde für die Rückführung im Kreislauf einbehalten.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurden 50g Dodecandicarbonsäure in 116,7g 96,4-Gew.-%iger Schwefelsäurelösung bei 20°C gelöst. 378,25g einer Caroschen Säurelösung mit einem Gehalt von 253,4g H₂SO₄, 39,7g H₂O₂ und 85,1g H₂O (A-Wert: 0,749) wurden durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Abkühlen auf 45°C hergestellt. Die Dodecandicarbonsäurelösung wurde unter Rühren fortlaufend mit einer Geschwindigkeit von 2,78g pro Minute für eine Stunde lang in die Carosche Säurelösung eingespeist, wobei die Reaktion bei 45°C gehalten wurde. Die Mischung wurde weitere 30 Minuten lang bei der gleichen Temperatur gerührt, dann gefiltert und die Feststoffe wurden mit Wasser gewaschen. Das resultierende Produkt in einer Menge von 55g hatte eine Reinheit von 95,3% Diperoxydodecandicarbonsäure. Beispiel 3 wurde wiederholt, (Beispiel 3A), aber unter Verwendung einer Caroschen Säurelösung mit einem Gehalt von 221,2g H₂SO₄, 51,7g H₂O₂ und 105,3g H₂O (A-Wert: 0,677). Es wurden im wesentlichen die gleiche Ausbeute und Reinheit erhalten.

Beispiel 3A, welches bevorzugt durchgeführt wird, zeigt, daß die Produktqualität unter Anwendung des vorliegenden Verfahrens auch unter Reduzierung des A-Wertes des Reaktionsmittels und der Reaktionsmischung aufrechterhalten werden kann, so daß die Mischung zu keiner Zeit, auch nicht am Reaktionsende, wenn die gesamte Schwefelsäure zugeführt worden ist, eine unsichere oder nur halbsichere Zusammensetzung aufweist.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurden 20g Laurinsäure in 60g konzentrierter 98,0-Gew.-%iger Schwefelsäurelösung bei Raumtemperatur gelöst. Eine Carosche Säurelösung in einer Menge von 60g mit einem Gehalt von 37 Gew.-% H₂SO₄, 20 Gew.-% H₂O₂ und 34 Gew.-% H₂O (A-Wert: 0,463) wurde durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Abkühlen auf 20°C hergestellt.

Die Laurinsäurelösung wurde unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 1,6g pro Minute 50 Minuten lang kontinuierlich in die Carosche Säurelösung eingespeist, wobei die Reaktionsmischung auf einer Temperatur von 35 bis 40°C gehalten wurde. Am Ende der Einspeisung war die Lösung klar. Die Mischung wurde weitere 2 Stunden lang bei ca. 40°C gerührt und in diesem Zeitraum wurde ein kristallines Produkt ausgefällt. Feststoffe wurden durch folgende Verfahrensweise aus der Mischung gewonnen, im folgenden kurz SRT genannt (solids removal technique), indem a) die Mischung auf ca. 10°C abgekühlt wurde, b) durch Mischung mit annähernd dem gleichen Volumen an Eis/Wasser abgeschreckt wurde, das feste Produkt mit Wasser gewaschen wurde, bis das Filtrat einen pH-Wert von ca. 5 hatte und dann an der Luft getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 24g, und hatte eine Reinheit von 71,3% Peroxylaurinsäure.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wurde Pelargonsäure in einer Menge von 20g in 60g 98,0-Gew.-%iger konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur gelöst. 60g einer Caroschen Säurelösung mit einem Gehalt von 37 Gew.-% H₂SO₄, 20 Gew.-% H₂O₂ und 43 Gew.-% H₂O (A-Wert: 0,463) wurden durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Abkühlung auf 20°C hergestellt.

Die Carbonsäurelösung wurde unter Rühren kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 2,67g pro Minute über einen Zeitraum von 30 Minuten in die Carosche Säurelösung eingespeist, wobei die Reaktion auf einer Temperatur von 25 bis 30°C gehalten wurde. Die Mischung wurde weitere 1,5 Stunden lang bei 30°C gerührt und dem Feststoffentfernungsverfahren (SRT) unterworfen. Das resultierende Produkt in einer Menge von 27,7g hatte eine Reinheit von 76,2% Pelargonsäure.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurden 20g Phthalimidobuttersäure in 60g 98,0-Gew.-%iger konzentrierter Schwefelsäurelösung bei Raumtemperatur gelöst. Eine Carosche Säurelösung in einer Menge von 60g mit einem Gehalt an 37 Gew.-% H₂SO₄, 20 Gew.-% H₂O₂ und 43 Gew.-% H₂O (A-Wert: 0,463) wurde durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Abkühlung auf 20°C hergestellt.

Die Carbonsäurelösung wurde unter Rühren kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 2,67 g pro Minute über einen Zeitraum von 30 Minuten in die Carosche Säurelösung eingespeist, wobei die Reaktion auf einer Temperatur von 20°C gehalten wurde. Die Mischung wurde weitere 90 Minuten lang bei der gleichen Temperatur gerührt, und Feststoffe wurden durch das SRT-Verfahren gewonnen. Das resultierende Produkt in einer Menge von 18,5 g hatte eine Reinheit von 94,3%iger Phthalimidoperoxybuttersäure.

Beispiel 7

In diesem Beispiel wurden 20 g p-Chloradipansäure in 60 g konzentrierter 98,0-Gew.-%iger Schwefelsäurelösung bei Raumtemperatur gelöst. Eine Carosche Säurelösung in einer Menge von 60 g mit einem Gehalt an 6 Gew.-% H_2SO_4 , 26,6 Gew.-% H_2O_2 und 67,4 Gew.-% H_2O (A-Wert: 0,082) wurde durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Abkühlung auf Raumtemperatur hergestellt.

Die Carbonsäurelösung wurde unter Rühren kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 2,67 g pro Minute über einen Zeitraum von 30 Minuten in die Carosche Säurelösung eingespeist, wobei die Reaktion auf einer Temperatur von 20°C gehalten wurde. Die Mischung wurde weitere 2 Stunden lang bei der gleichen Temperatur gerührt, und dem SRT-Verfahren unterworfen. Das resultierende Produkt in einer Menge von 20,1 g hatte eine Reinheit von 91,0%iger Chlorperoxyadipansäure.

Beispiel 8

In diesem Beispiel wurden 20 g 6,6'-Terephthal-di(amidoheptanecarbon)säure in 80 g 98,0%iger konzentrierter Schwefelsäurelösung bei Raumtemperatur gelöst. Eine Carosche Säurelösung in einer Menge von 83,5 g, mit einem Gehalt an 37,4 Gew.-% H_2SO_4 , 20,8 Gew.-% H_2O_2 und 41,8 Gew.-% H_2O (A-Wert: 0,472) wurde durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Abkühlen auf Raumtemperatur hergestellt.

Die Carbonsäurelösung wurde unter Rühren kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 3,33 g pro Minute über einen Zeitraum von 30 Minuten in die Carosche Säurelösung eingespeist, wobei die Reaktion auf einer Temperatur von 20 bis 25°C gehalten wurde. Die Mischung wurde weitere 2 Stunden lang bei 30°C gerührt, und dem SRT-Verfahren unterworfen. Das resultierende Produkt in einer Menge von 19,9 g hatte eine Reinheit von 89,0%ig.: 6,6'-Terephthal-di(amidoperoxyheptanecarbon)säure.

Beispiel 9

In diesem Beispiel wurden 20 g 6,6'-Fumaryl-bis(amidoheptanecarbon)säure in 80 g 98,0-Gew.-%iger konzentrierter Schwefelsäurelösung bei Raumtemperatur gelöst. Eine Carosche Säurelösung in einer Menge von 80 g mit einem Gehalt an 39 Gew.-% H_2SO_4 , 17,3 Gew.-% H_2O_2 und 43,7 Gew.-% H_2O (A-Wert: 0,472) wurde durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Abkühlen auf Raumtemperatur hergestellt.

Die Carbonsäurelösung wurde unter Rühren kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 3,33 g pro Minute über einen Zeitraum von 30 Minuten in die Carosche Säurelösung eingespeist, wobei die Reaktion auf einer Temperatur von 30°C gehalten wurde. Die Mischung wurde weitere 2 Stunden lang bei 40°C gerührt und dann dem SRT-Verfahren unterworfen. Das resultierende Produkt in einer Menge von 16,9 g hatte eine Reinheit von 70% 6,6'-Fumaryl-bisamidoperoxyheptanecarbon)säure.

Beispiel 10

In diesem Beispiel wurden 15 g Nonanamidobornsteinsäure in 45 g 98,0-Gew.-%iger konzentrierter Schwefelsäurelösung bei Raumtemperatur gelöst. Eine Carosche Säurelösung in einer Menge von 45 g mit einem Gehalt an 30 Gew.-% H_2SO_4 und 40 Gew.-% H_2O (A-Wert: 0,423) wurde durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Abkühlen auf Raumtemperatur hergestellt.

Die Carbonsäurelösung wurde unter Rühren kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 3 g pro Minute über einen Zeitraum von 20 Minuten in die Carosche Säurelösung eingespeist, wobei die Reaktion auf einer Temperatur von 20 bis 25°C gehalten wurde. Die Mischung wurde eine weitere Stunde lang bei gleicher Temperatur gerührt, und dann dem SRT-Verfahren unterworfen. Das resultierende Produkt hatte eine Reinheit von 86,0% Nonanamidoperoxybornsteinsäure.