(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 780373 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C07D209/48 A C11D003/395 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1996.12.18

(30) *Prioridade:* 1995.12.21 IT MI952718

(43) *Data de publicação do pedido:* 1997.06.25

(45) *Data e BPI da concessão:* 2001.07.04

(73) *Titular(es):*
AUSIMONT SPA.
31, FORO BUONAPARTE I-20 121 MILANO IT

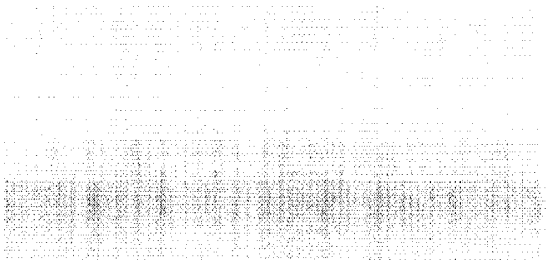
(72) *Inventor(es):*
CLAUDIO CAVALLOTTI IT
CLAUDIO TROGLIA IT
GILBERTO NUCIDA IT

(74) *Mandatário(s):*
ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PREPARAÇÃO DE SPLUÇÕES DE ÁCIDOS IMIDOALCANOCARBOXÍLICOS APROPRIADAS PARA PROCESSOS DE PEROXIDAÇÃO

(57) *Resumo:*

PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS IMIDOALCANOCARBOXÍLICOS APROPRIADAS PARA PROCESSOS DE PEROXIDAÇÃO



DESCRIÇÃO

"Preparação de soluções de ácidos imidoalcanocarboxílicos apropriadas para processos de peroxidação"

O presente invento refere-se a um processo para preparar ácidos imidoalcanocarboxílicos que são precursores conhecidos para preparar os ácidos peroxicarboxílicos correspondentes.

Estes últimos compostos são utilizados como agentes de branqueamento em formulações detergentes, ou como componentes principais de composições desinfectantes ou oxidantes. Estes produtos combinam boas propriedades de branqueamento com uma boa estabilidade em armazém.

A preparação destes ácidos imidoalcanocarboxílicos é bem conhecida na literatura e considera, por exemplo, para a classe do ácido ftalimidoalcanocarboxílico, uma adição ou condensação entre anidrido ftálico, ou ácido ftálico, e aminoácidos ou lactamas na ausência ou na presença de água, com uma pressão de 1 a 30 bar, a temperatura que variando de 100 a 250°C e com tempos de reacção de 5 a 20 horas.

Ver por exemplo: *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 70, 1473 (1948); *J. Org. Chem. Soc.*, Vol. 24, 2062 (1959); *J. Org. Chem.*, Vol. 21, 1353 (1956); *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 10, 399 (1965).

Na patente EP 349940 (correspondente à patente US 5061807) está descrito um processo para preparar precursores obtidos por reacção de um anidrido e uma lactama, ou aminoácido, na presença de água, sob as condições acima indicadas em geral.

O produto obtido contém porém uma elevada quantidade de contaminantes tais como ácido carboxílico, lactama ou aminoácido e/ou água.

Por meio dos processos conhecidos na arte, os ácidos imidoalcanocarboxílicos (aqui indicados genericamente por PAC) contêm geralmente impurezas em quantidades elevadas que derivam dos reagentes utilizados. No caso dos ácidos ftalimidoalcanocarboxílicos, as impurezas habituais são as seguintes (% em peso):

1,5-10% de ácido ftálico,
0,5-10% de lactama,
1,0-20% de água.

Ver, por exemplo, o pedido de patente europeia EP 607821.

Em geral, os contaminantes são aqueles que derivam dos reagentes tal como aqui indicados a seguir por a1) (anidridos ou ácidos), b1) (aminoácidos), b2) (lactamas) e c1) (água).

A presença dos referidos contaminantes apresenta desvantagens, visto que no passo subsequente de oxidação para a preparação dos ácidos percarboxílicos correspondentes na presença de peróxido de hidrogénio e de um ácido forte ocorrem alguns inconvenientes. Mesmo quando o precursor é obtido com elevados rendimentos de 97-98%, as impurezas acima mencionadas causam os inconvenientes seguintes, por exemplo, no caso da classe dos ácidos ftalimidoalcanocarboxílicos.

O ácido ftálico, por causa da sua pouca solubilidade nos solventes muitas vezes utilizados na peroxidação provoca a precipitação do produto nas soluções solventes do processo de peroxidação, com o consequente entupimento de bombas, filtros, etc.. Além disso, este ácido, em ambiente oxidante, dá lugar a subprodutos, retirando H_2O_2 do sistema com o consequente decréscimo de rendimento.

Além disso, os subprodutos do ácido ftálico formados no processo de peroxidação influenciam negativamente a estabilidade em armazém do perácido obtido (aqui indicado genericamente por PAP).

Isto dá lugar a processos adicionais de fleumatização do perácido para se manter uma boa estabilidade em armazém.

Também os outros contaminantes mencionados que muitas vezes não são muito solúveis nos solventes utilizados na fase de peroxidação, têm de ser retirados para se ter elevados rendimentos em perácido.

A água, por exemplo, se não é retirada do precursor, causa um aumento notável da quantidade de ácido sulfúrico a ser usada para a síntese, com os consequentes problemas de

eliminação dos ácidos refluentes do processo e consequente aumento dos custos de produção.

Para a caprolactama, por exemplo, ocorrem os mesmos inconvenientes acima indicados no caso de estar presente em quantidades elevadas.

Os processos de purificação do precursor para eliminar as impurezas acima indicadas já são conhecidos.

Ver por exemplo a patente US 3210313, na qual o ácido imidocarboxílico é extractado sob pressão reduzida, ou a patente EP 607821 na qual o ácido ftalimidoalcanocarboxílico preparado de acordo com os processos da arte é levado a fundir, e o material em fusão é mantido durante um período prolongado, a uma temperatura tal que os contaminantes são retirados substancialmente do material em fusão em fase de vapor, e só posteriormente o produto fundido purificado é arrefecido. Na fase de fusão utiliza-se uma corrente de gás inerte como o árgon ou o azoto e/ou pressões reduzidas, compreendidas entre 0,1 e 300 milibar, para tornar mais fácil a retirada das impurezas. Os tempos de tratamento são geralmente de 5 horas ou inferiores, caso se trabalhe com temperaturas mais altas ou graus de vácuo mais elevados.

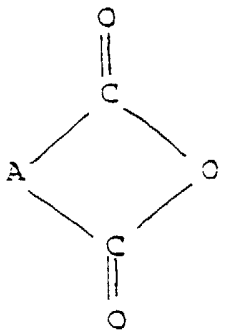
Por meio deste processo de fusão e evaporação, pode ser obtido o precursor purificado que não seria possível conseguir com os processos de purificação conhecidos, para a retirada dos contaminantes indicados, tais como filtração ou separação de fase.

Surpreendente e inesperadamente, o requerente verificou um processo simplificado para obter precursores ácidos imidoalcanocarboxílicos com quantidades dos supramencionados contaminantes de valores tais que não causam inconvenientes quer na fase de peroxidação quer na fase de armazenagem do perácido final.

Portanto, o presente invento tem por objecto um processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos dos contaminantes representados por ácido carboxílico, lactama ou aminoácidos e água, que compreende:

A) a preparação do ácido imidoalcanocarboxílico por reacção de:

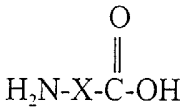
a1) um anidrido da fórmula



ou de ácidos correspondentes,

com

b1) um aminoácido da fórmula



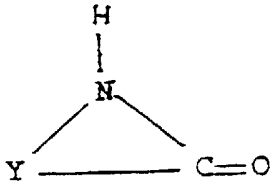
com

c1) água;

ou

a1) com

b2) uma lactama da fórmula geral

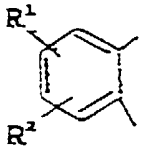


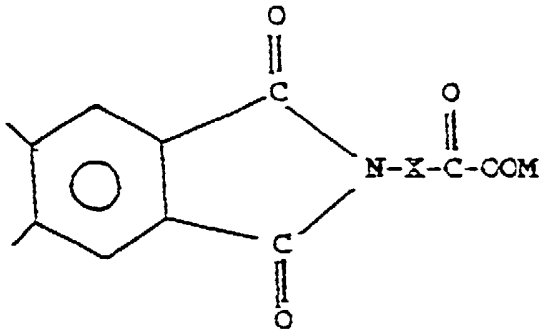
com

c1) água;

a temperaturas compreendidas entre 100°C e 250°C, sob pressão de um gás inerte entre 1 e 30 bar e durante tempos de reacção de 2 a 20 horas;

em que A indica um grupo de fórmula





n é um número inteiro 0, 1 ou 2,

R^1 é hidrogénio, cloro, bromo, alquilo C_2-C_{20}, alcenilo C_2-C_{20}, arilo ou alquilarilo,

R^2 é hidrogénio, cloro, bromo ou um grupo da fórmula $-SO_3M$, $-CO_2M$, $-CO_3M$, $-OSO_3M$,

M indica hidrogénio, um ião de metal alcalino ou de amónio ou o equivalente de um ião de metal alcalino-terroso e X indica alquileno C_2-C_{15} ou arileno;

Y é = X e é preferivelmente um alquileno C_3-C_{15};

em que a relação em moles entre a1/(b1 ou b2)/c1 está compreendida entre 1/1,0-1,2/0,5-3;

B) descarga do precursor obtido na fase A) num solvente imiscível com água;

C) separação das fases aquosas da fase orgânica;

D) recuperação da fase orgânica para a reacção de peroxidação seguinte.

Preferivelmente, a relação em moles a1(b1 ou b2)/c1 está compreendida entre 1/1,05-1,1/0,5-2,5 e mais preferivelmente entre 1/1,05-1,1/1-2.

Os compostos preferidos do tipo b) são os da classe b2).

Entre os compostos da classe a1) podem ser mencionados os seguintes anidridos ou os ácidos correspondentes: anidridos trimelítico, ftálico e piromelítico. Preferivelmente, são usados o anidrido ftálico ou o ácido ftálico.

Entre os compostos da classe b1) podem ser mencionados: ácido omega-aminobutírico, omega-aminovaleriânico, omega-aminocapróico e omega-aminoláurico.

Entre os compostos da classe b2) podem ser mencionados como preferidos: gama-pirrolidona, delta-piperidona, epsilon-caprolactama e omega-laurolactama, sendo particularmente preferida a epsilon-caprolactama (CPL).

Na fase A), a temperatura preferivelmente está compreendida entre 130°C e 180°C e a pressão entre 4 e 8 bar.

Na fase B) pode ser utilizado qualquer solvente imiscível com a água, por exemplo, o clorobenzeno, o dicloroetano, CH_2Cl_2 e $CHCl_3$, sendo preferivelmente utilizados solventes como o CH_2Cl_2 e $CHCl_3$ e, mais preferivelmente, o CH_2Cl_2.

Estes solventes aliás, como descreve a patente EP 490409 são os mais apropriados para realizar a subsequente operação de peroxidação.

Além disso, verificou-se inesperadamente que trabalhando-se na reacção A) com uma quantidade de água igual a 2 moles por mole do composto a1), preferivelmente com o anidrido ftálico, e quando o composto b) é preferivelmente da classe b2), mais preferivelmente a caprolactama, forma-se um eutéctico do precursor (PAC) com água. No caso de serem usados os compostos preferidos, a quantidade de água no eutéctico é de cerca de 12% em peso e o ponto de fusão do eutéctico é de cerca de 78°C.

A formação do eutéctico traz notáveis vantagens para o processo do invento visto que permite descarregar a massa fundida do PAC obtido na fase A) no solvente da fase B) a temperaturas da ordem de 78-95°C, preferivelmente 78-90°C, para o caso do eutéctico indicado como exemplo e usando os compostos preferidos.

A quantidade de solvente na fase B) é tal que a solução obtida é utilizável directamente na fase de síntese de peróxido subsequente se o solvente escolhido é apropriado para este processo. Desta maneira, como a temperatura do eutéctico é inferior à temperatura de fusão do PAC purificado de acordo com os métodos da arte, por exemplo, de acordo com o documento EP 607821, que é de 107-108°C, é obtida uma perda menor do solvente e uma temperatura final da solução obtida na fase B) que é menor que a temperatura de ebulição do solvente.

Como exemplo, fez-se aqui referência ao solvente preferido CH_2Cl_2 como solvente da fase B).

Contudo, o processo de subsequente peroxidação do precursor (PAC) para dar o perácido (PAP) é realizado preferivelmente de acordo com o processo indicado na patente EP 490409.

Se a quantidade de água usada na fase A) é inferior a 2 moles por 1 mole de anidrido ftálico, também pode ser adicionada água no fim da fase A), de modo que a quantidade de água final seja igual a pelo menos 2 moles (preferivelmente mais) em relação a 1 mole de anidrido ftálico, para conseguir a formação do eutéctico e obter assim as supramencionadas vantagens na fase B).

Ensaios realizados pelo requerente mostraram que quando no processo de peroxidação (para dar o PAP), por exemplo de acordo com o processo indicado na patente EP 490409, é utilizado um PAC purificado de acordo com a patente EP 607821, são obtidos rendimentos de produto final de 94,35% em peso. A partir do PAC obtido de acordo com o presente invento, utilizando como reagentes a1) anidrido ftálico, b2) caprolactama, c1) água, as quantidades de impurezas acima mencionadas presentes de acordo com a patente EP 607821 são extremamente pequenas, estando praticamente ausentes.

No processo de peroxidação foram utilizadas relações molares

$$PAC/H_2O_2/H_2SO_4 = 1/1,5/1,28,$$

usando uma temperatura de reacção de 35°C e um tempo de reacção de 1 hora.

O PAC obtido de acordo com o presente invento depois da fase D (ver Exemplos 2-3) conduz a conversões em PAP do mesmo tipo dos indicadores anteriores e a solução orgânica final obtida depois da fase D aparece límpida e separa-se facilmente da fase aquosa.

O PAP obtido utilizando o referido PAC pode ser armazenado sem utilização de agentes de fleumatização.

Além disso, na concretização preferida de acordo com o presente invento, as soluções obtidas na fase D) já são preparadas com o solvente mais apropriado para a própria peroxidação, quando o CH_2Cl_2 é usado como solvente, e para mais na mesma concentração, cerca de 20% em peso do PAC.

Como já referido, na concretização preferida de acordo com o presente invento, a preparação da referida solução pronta a usar de PAC em CH_2Cl_2 é fácil graças à surpreendente propriedade do precursor de PAC, preferivelmente do ácido ftalimido-hexanóico, para formar um eutéctico com H_2O (cerca de 12% peso/peso) que tem um ponto de fusão de 78°C, consideravelmente mais baixo que os 107°C do ponto de fusão do PAC.

Isto permite introduzir a massa fundida obtida pela síntese do PAC na fase A), a uma temperatura de 78-90°C, directamente na fase B) na quantidade de solvente, preferivelmente o CH_2Cl_2, exigida pela síntese peroxídica, obtendo na solução assim formada uma temperatura inferior à temperatura de ebulição do próprio solvente.

Disto deriva um benefício em termos de eficiência energética.

Os exemplos seguintes são proporcionados para fins de ilustração e não são limitadores do âmbito do presente invento.

Exemplo 1 (comparativo) - Fase A)

7,4 g de anidrido ftálico, 5,65 de caprolactama e 1,8 g de H_2O (relações molares entre os componentes de 1:1:2) são introduzidos num autoclave de aço de 30 ml equipado com um agitador. É feito vácuo no equipamento e o sistema é depois levado até à pressão atmosférica com azoto. Este ciclo é repetido três vezes. Depois, a pressão interna é levada até 1 bar com azoto. Aquece-se até 160°C e a mistura de reagentes é agitada mantendo-a a esta temperatura durante 6 horas, à pressão de 6 bar.

O sistema é arrefecido a 85-90°C e a pressão no reactor é depois reduzida até ao valor atmosférico.

Toda a mistura reaccional é depois descarregada em acetonitrilo ou dioxano e o teor em PAC, ácido ftálico e caprolactama é determinado por análise de HPLC e o teor em H_2O da mistura pelo método de Karl Fischer.

Foram assim obtidos 14,78 g de mistura com a seguinte composição (% em peso):

PAC	86%
Caprolactama	1,06%
Água	11,7%
Ácido ftálico	1,24%.

A conversão foi de 97,4% em peso.

Exemplo 2

74 g de anidrido ftálico, 59,5 g de caprolactama e 18 g de H_2O com uma relação molar dos componentes de 1:1,05:2, são condensados num autoclave de 300 ml de acordo com as modalidades descritas no Exemplo 1 (Fase A)).

No fim da reacção, a massa em fusão, o eutéctico PAC/H_2O = 149 g, é descarregado lentamente a 85°C em 520 g de CH_2Cl_2 e mantida sob agitação num funil de separação de 1000 ml (Fase B)).

Fases C) e D).

Após 3 horas de repouso, (a 30-35°C) separa-se uma camada aquosa superficial da camada orgânica, a qual pode ser facilmente retirada da solução orgânica por meio do funil de separação.

A solução orgânica obtida (PAC em CH_2Cl_2), pronta para ser enviada para a peroxidação, contém:

PAC	19,92% em peso
Caprolactama	0,14% " "
H_2O	0,38% " "
Ácido ftálico	0,009% " " .

sendo a parte restante até aos 100% constituída por CH_2Cl_2.

Exemplo 3

74 g de anidrido ftálico, 59,5 g de caprolactama e 19 g de H_2O são condensados num autoclave de 300 ml de acordo com as modalidades descritas no Exemplo 1, mas utilizando uma pressão de 7 bar e procedendo depois como descrito no Exemplo 2.

A solução orgânica de PAC em CH_2Cl_2, separada da fase aquosa (Fase d)) tinha a composição seguinte:

PAC	19,9% em peso
Caprolactama	0,14% " "
H_2O	0,42% (2,06% on PAC) em peso
Ácido ftálico	0,013% em peso

sendo a parte restante até aos 100% constituída por CH_2Cl_2.

O teor residual de água presente na solução de PAC contendo cloro foi determinada pelo método de Karl Fischer.

Exemplo 4 (comparativo)

74 g de anidrido ftálico, 56,5 g de caprolactama e 18 g de H_2O são condensados num autoclave de 300 ml, como no Exemplo 1 - Fase A).

A mistura obtida (148 g) é descarregada em 520 g de CH_2Cl_2 (Fase B)). Após 12 horas de repouso, a solução ainda apresenta uma forte emulsionabilidade e uma turvação notável devido ao produto em suspensão (ácido ftálico). Não é possível separar claramente a fase aquosa da fase orgânica, nem mesmo por centrifugação.

A subsequente fase de peroxidação não pode mesmo ser realizada, por exemplo, nas condições da patente EP 490409.

Lisboa, -4. JUL. 2001

Por AUSIMONT S.p.A.
- O AGENTE OFICIAL -

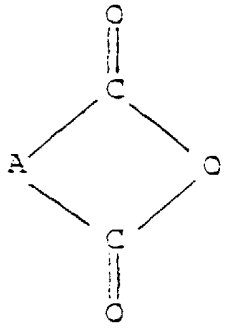
Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.º
1200-195 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de contaminantes representados por ácido carboxílico, lactama ou aminoácidos e água, que compreende:

A) a preparação do ácido imidoalcanocarboxílico por reacção de:

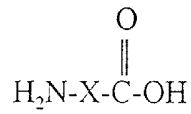
a1) um anidrido da fórmula



ou de ácidos correspondentes,

com

b1) um aminoácido da fórmula



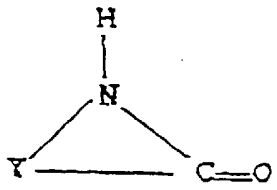
com

c1) água;

ou

a1) com

b2) uma lactama da fórmula geral

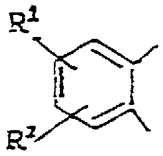


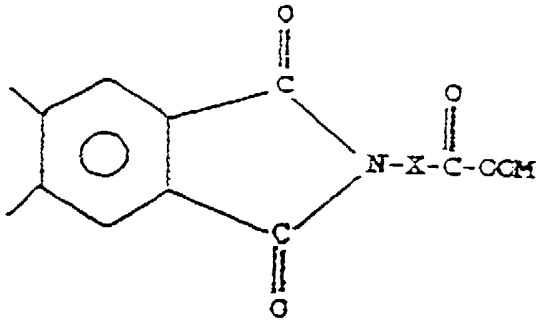
com

c1) água;

a temperaturas compreendidas entre 100°C e 250°C, sob pressão de um gás inerte entre 1 e 30 bar, durante tempos de reacção de 2 a 20 horas;

na qual A indica um grupo de fórmula





n é um número inteiro 0, 1 ou 2.

R^1 é hidrogénio, cloro, bromo, alquilo C_2-C_{20}, alcenilo C_2-C_{20}, arilo ou alquilarilo,

R^2 é hidrogénio, cloro, bromo ou um grupo da fórmula $-SO_3M$, $-CO_2M$, $-CO_3M$, $-OSO_3M$,

M indica hidrogénio, um ião de metal alcalino ou de amónio ou o equivalente de um ião de metal alcalino-terroso e X indica alquileno C_1-C_{15} ou arileno;

Y = X e preferivelmente um alquileno C_3-C_{15};

no qual a relação em moles entre a1/(b1 ou b2)/c1 está compreendida entre 1/1,05-1,1/2;

B) descarga do precursor obtido na fase A) num solvente não miscível com água;

C) separação das fases aquosas da fase orgânica;

D) recuperação da fase orgânica para a subsequente reacção de peroxidação.

2. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de acordo com a reivindicação 1, no qual os compostos do tipo b) são os da classe b2), os compostos da classe a1) são escolhidos entre os seguintes anidridos ou ácidos correspondentes: anidridos trimelítico, ftálico e piromelítico; os compostos da classe b1) são escolhidos entre: ácido omega-aminobutírico, ácido omega-aminovaleriânico, ácido omega-aminocapróico e ácido omega-aminoláurico; os compostos da classe b2) são escolhidos entre: gama-pirrolidona, delta-piperidona, epsilon-caprolactama e omega-laurolactama.

3. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de acordo com a reivindicação 2, no qual o composto a1) é escolhido entre anidrido ftálico ou ácido ftálico, e o composto b2) é a epsilon-caprolactama (CPL).

4. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de acordo com as reivindicações 1-3, no qual na fase A) a temperatura está compreendida entre 130°C e 180°C e a pressão entre 4 e 8 bar.

5. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de acordo com as reivindicações 1-4, no qual a fase B) é empregado um solvente não miscível com água.

6. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de acordo com a reivindicação 5, no qual na fase B) o solvente é escolhido entre CH_2Cl_2 e $CHCl_3$.

7. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de acordo com as reivindicações 1-6, no qual na reacção A) trabalha-se com uma quantidade de água igual a pelo menos 2 moles por mole do composto a1).

8. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de acordo com as reivindicações 1-6, no qual na fase A) trabalha-se com uma quantidade de água inferior a 2 moles por mole do composto a1) e é adicionada água no fim da fase A) até à quantidade total de pelo menos 2 moles por 1 mole do composto a1).

9. Processo de purificação de ácidos imidoalcanocarboxílicos de acordo com as reivindicações 7-8, no qual o material da reacção A) em fusão é descarregado num solvente da fase B) a temperaturas de 78 a 95°C.

10. Processo para preparar ácidos peroxicarboxílicos na presença de peróxido de hidrogénio e de um ácido forte, no qual o ácido imidoalcanocarboxílico obtido de acordo com as reivindicações 1-9 é utilizado como precursor.

Lisboa, -4. JUL. 2001

Por AUSIMONT S.p.A.
- O AGENTE OFICIAL -

Eng.° ANTÔNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.°
1200-195 LISBOA