[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 409/24 (2006.01)
C07C 251/04 (2006.01)
C07C 249/02 (2006.01)
C07D 209/48 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01103245.6

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1243733C

[22] 申请日 1996.12.21 [21] 申请号 01103245.6
分案原申请号 96121383.3
[30] 优先权
[32] 1995.12.21 [33] IT [31] MI95A002718
[71] 专利权人 奥西蒙特公司
地址 意大利米兰
[72] 发明人 C·卡瓦洛蒂 G·努奇达
C·特罗利尔
审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

用于制备过羧酸的亚氨基烷基羧酸的用途及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及在过氧化氢和强酸存在下用于制备过羧酸的亚氨基烷基羧酸的用途以及亚氨基烷基羧酸的制备方法。 本发明还涉及从羧酸、内酰胺或氨基酸和水污染物中纯化亚氨基烷基羧酸的方法，包括：A)制备亚氨基烷基羧酸前体，用酐 a1)或相应的酸与氨基酸 b1)和水反应；或 a1)与内酰胺 b2)和水；B)把 A)步骤中所得的前体排放在不与水混溶的溶剂里；C)从有机相分离水相；D)回收有机相用于后继的过氧化作用反应。

1. 制备亚氨基烷基过羧酸的方法，该方法包括:

A) 制备亚氨基烷基羧酸，通过

a1)选自琥珀酐、戊二酐、马来酐、1,2,4－苯三酸酐、邻苯二甲酸酐、1,2,4,5－苯四酸酐和烷基－或链烷基－琥珀酐的酐或相应的酸；与

b2) 选自： γ－吡咯烷酮、δ－哌啶酮、ε－己内酰胺和ω-月桂酸内酰胺的化合物;

与

c1)水

在温度 100℃－250℃之间、惰性气体压力 $1\times10^5-3\times10^6$Pa、反应时间 2－20 小时的反应;

其中 a1/b2/c1 的摩尔比为 1/1.0-1.2/0.5-3;

B) 把 A)步骤中所得的前体排放在不与水混溶的溶剂里;

C) 从有机相分离水相;

D) 回收有机相;

E) 将 D)步骤中回收的有机相与过氧化氢和强酸反应，以获得所述的亚氨基烷基过羧酸。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在制备亚氨基烷基羧酸的方法的步骤 A)中， a1/b2/c1 的摩尔比为 1/1.05-1.1/0.5-2.5。

3.根据权利要求 2 的方法，其中 a1/b2/c1 的摩尔比为 1/1.05-1.1/1-2。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中 a1)化合物选自邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸，b2)化合物是ε－己内酰胺。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中 A)步骤中温度在 130℃－180℃之间，压力在 4×10^5-8×10^5 Pa 之间。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中 B)步骤中溶剂选自 CH_2Cl_2 或 $CHCl_3$。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中在反应 A)中水量至少每摩尔 a1)化合物等于 2 摩尔的水。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中在 A)步骤中水量每摩尔 a1)化合物低于 2 摩尔，在 A 步骤结束时再加入水每 1 摩尔 a1)化合物达到总量至少 2 摩尔。

9. 根据权利要求 7 或 8 的方法，其中反应 A)的物质在温度 78－95℃被排入 B)步骤的溶剂里。

用于制备过羧酸的亚氨基烷基羧酸的用途及其制备方法

本发明涉及用于制备亚氨基烷基羧酸的方法，它是已知的用于制备相应过氧羧酸的前体。本发明还涉及在过氧化氢和强酸存在下按照本方法制得的亚氨基烷基羧酸用于制备过羧酸的用途。

后者在洗涤剂配方中作为漂白剂或作为消毒剂或氧化混合物的主要成分。这些产品将良好的漂白性质与良好的贮存稳定性结合在一起。

这些亚氨基烷基羧酸的制备在文献里是熟知的并被认为，例如对于苯二酰亚氨基烷基羧酸类，在邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸和氨基酸或内酰胺在无水或有水条件下、 压力 1-30 巴、温度范围 100-250 ℃、反应时间 5-20 小时进行加和或缩合。

参见例如: 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, 339(1965).

在 EP 349, 940(与 US 5061807 相应)里描述了一种制备前体的方法，其通过酐和内酰胺或氨基酸在有水情况下采用上述一般条件的反应获得。

所得的产物却含有大量的污染物，诸如羧酸、内酰胺或氨基酸和/或水。

通过本领域已知的方法亚氨基烷基羧酸(在此通常表示为 PAC)常含有来自使用的反应物的大量杂质。在苯二酰亚氨基烷基羧酸的情况里，通常的杂质如下(%wt):

1.5-10%的邻苯二甲酸, 0.5-10%的内酰胺, 1.0-20%的水。

参见例如欧洲专利文献 EP 607821。

通常污染物是来自那些从此后表示为 a1)(酐或酸)、b1)(氨基酸)、b2)(内酰胺)、c1)(水)的反应物。

所述污染物的存在导致了不利因素,因为在随后的有氢过氧化物和强酸存

在下制备相应过羧酸的氧化步骤里会产生不便。即使所得前体产率高达 97-98%，上述杂质也导致下面的缺点，例如在苯二酰亚氨基烷基羧酸类的情况中。

邻苯二甲酸由于在常用于过氧化作用的溶剂中溶解度低而使得在过氧化作用过程的溶剂溶液里产生沉淀,后果是堵塞泵、过滤器等。此外，这种酸在氧化环境里产生了过氧化副产物，消耗了体系的H_2O_2，使产率降低。

进而在过氧化作用过程里产生的邻苯二甲酸的副产物对于所得过酸(在此通常表示为 PAP)的贮存稳定性有不利影响。

这导致过酸钝化的附加步骤以使其保持良好的贮存稳定性。

同样其它提到的污染物在过氧化作用相使用的溶剂里常常也不易溶，为使过酸有高产率，它们必须被除去。

例如水，如果不从前体里除去，意味着用于合成的硫酸的量的显著增加，产生了该过程的回流酸的除去问题并使生产费用增加。

对于已内酰胺,它如果大量存在,上面所指的相同的不便也会发生。

因此上面所指杂质的前体的纯化方法是已知的。

参见例如 EP 607821，其中根据本领域方法制备的苯二酰亚氨基烷基羧酸被熔化并长期保持熔态，在该温度下污染物实际上以蒸气相从熔融液中被除去，随后只有纯化的熔融的产物被冷却。在熔融相使用惰性气体气流，诸如氩气或氮气和/或减压在$1\times10^4-3\times10^3$ Pa之间使杂质的除去更容易。处理时间一般为 5 小时或如果在较高温度或较高真空度下操作时间更短。

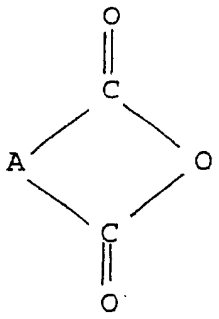
通过这种熔融和蒸发过程的方法，可得到纯化的前体，它不可能用已知的纯化方法，诸如过滤或相分离除去所指污染物获得。

本申请已惊奇地、出乎意料地发现了一种简化的方法以获得亚氨基烷基羧酸前体，上述污染物的量在这样的范围，既不在过氧化作用相也不在最终过酸的贮存相导致不便。

因此本发明的目的是从羧酸、内酰胺或氨基酸和水污染物中提纯化亚氨基烷基羧酸的方法，包括:

A)制备亚氨基烷基羧酸，通过

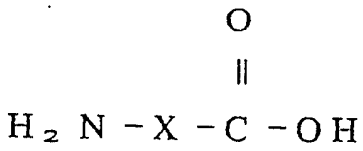
a1)式



的酐或其相应的酸

与

b 1) 式



的氨基酸

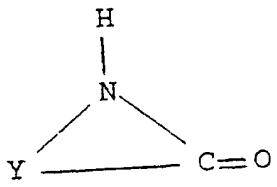
与

c 1) 水

或

a 1) 与

b 2) 通式



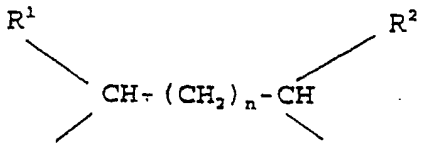
的内酰胺

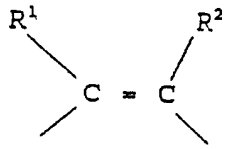
与

c1)水

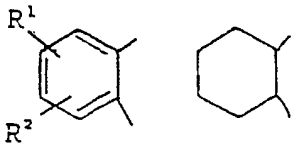
在温度100℃－250℃之间、惰性气体压力 $1\times10^5-3\times10^6$Pa、反应时间2－20小时的反应，

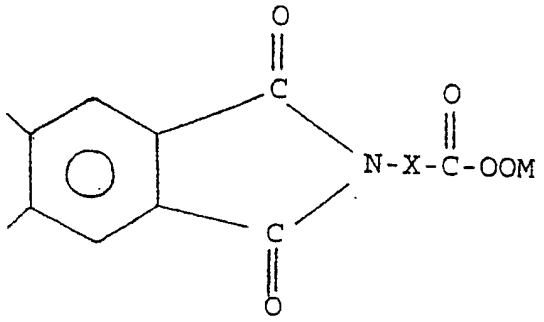
其中A表示下列基团





或





n 是整数 0、1 或 2,

R^1 是氢、氯、溴、C_1-C_{20} 烷基、C_1-C_{20} 烯基、芳基或烷芳基,

R^2 是氢、氯、溴或式-SO_3M、-CO_2M、-CO_3M、-OSO_3M 的基,

M 表示氢、碱金属或铵离子或等价的碱土金属离子,

X 表示 C_1-C_{19} 亚烷基或亚芳基;

Y = X 并优选为 C_1-C_{19} 亚烷基;

其中 a1/(b1 或 b2)/c1 的摩尔比为 1/1.0-1.2/0.5-3;

B)把 A)步骤中所得的前体排放在不与水混溶的溶剂里;

C)从有机相分离水相;

D)回收有机相用于后继的过氧化作用反应。

优选的 a1/(b1 或 b2)/c1)的摩尔比是 1/1.05-1.1/0.5-2.5, 更优选 1/1.05-1.1/1-2。

优选的 b)型化合物是 b2)类中的。

在 a1)类化合物中可提到下列酐或相应的酸: 琥珀酐、戊二酐、马来酐、1, 2, 4-苯三酸酐、邻苯二甲酸酐、1, 2, 4, 5-苯四酸酐和烷基－或链烯基－琥珀酐。邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸是优选使用的。

在 b1)类化合物中可提到的为: ω－氨基丁酸、ω氨基戊酸、ω－氨基己酸和ω－氨基月桂酸。

在 b2)类化合物中作为优选的可提到的为: γ-吡咯烷酮、δ-哌啶酮、ε-己内酰胺和ω-月桂酸内酰胺, ε-己内酰胺(CPL)是特别优选的。

优选在 A)步骤里的温度在 130℃-180℃之间, 压力在 4×10^5-8×10^5 Pa 之间。

在 B)步骤可使用任何与水不混溶的溶剂, 诸如例如氯苯、二氯乙烷、CH_2Cl_2 和 $CHCl_3$, 溶剂诸如 CH_2Cl_2 和 $CHCl_3$ 是优选使用的, 更优选的是 CH_2Cl_2。

这些在 EP 490409 中描述的溶剂实际上对进行接下来的过氧化作用操作是最适合的.

另外已出乎意料地发现如果在反应 A)中水量为每摩尔 a1)化合物 2 摩

尔水、优选邻苯二甲酸酐，并当化合物b ）优选为b 2 ）类、更优选己内酰胺时，生成了前体 （P A C ） 与水的共晶体。在使用优选化合物的情况下，共晶体中的水量为约1 2 %w t ； 共晶体的熔点为约7 8 ℃。

共晶体的形成给本发明方法带来了显著的好处，因为它使在A ） 步骤得到的P A C 的熔融物质在B ） 步骤的溶剂中在7 8 －9 5 ℃温度范围排出，在作为实施例给出的共晶体情况下，通过用优选的化合物，优选为7 8 －9 0 ℃。

B ） 步骤里溶剂的量为使所得溶液可直接用于后继的过氧化合成步骤，如果被选用的溶剂适合该过程的活。在这种情况下，由于共晶体的温度低于根据本领域方法纯化的P A C 的熔点－例如根据E P 6 0 7 8 2 1 得到的1 0 7 －1 0 8 ℃熔点的P A C －使溶剂的损失较少并且在B ） 步骤得到的溶液的最终温度低于溶剂的沸点。

作为在此参考的一个实施例，优选的作为B) 步骤的溶剂的溶剂是CH_2Cl_2。

实际上后继的前体 （P A C ） 到过酸 （P A P ） 的过氧化作用优选根据E P 4 9 0 4 0 9 中指出的方法进行。

如果在A ） 步骤中使用的水的量低于每摩尔邻苯二甲酸酐2 摩尔水，水也可以在A ） 步骤的最后加入以使最终水量等于至少2 摩尔，优选对于每摩尔邻苯二甲酸酐高于2 摩尔，从而形成共晶体并因此获得上述在B ） 步骤里的益处。

本申请进行的试验已表明当在过氧化作用过程 （至P A P ） 里，例如在根据E P 4 9 0 4 0 9 中指出的方法里使用根据专利E P 6 0 7 8 2 1 纯化的P A C 时，得到最终产物的产率为9 4 .3 5 %w t 。 以根据本发明方法获得的P A C 开始，通过使用反应物a 1 ） 邻苯二甲酸酐、b 2 ） 己内酰胺、c 1 ） 水，根据E P 6 0 7 8 2 1 上述杂质存在的量明显降低，几乎没有。

在过氧化作用过程里采用摩尔比P A C /H_2O_2/H_2SO_4=1/1.5/1.28，反应温度35℃，反应时间1小时。

在D 步骤后，根据本发明方法获得的P A C （参见实施例2 －3 ） 被转化为上述相同类型的P A P ，在D ） 步骤后最终获得的有机溶液透明，易于从水层分离。

使用所述P A C 得到的P A P 不用钝化剂就可贮存。

进一步在根据本发明的优选实施中，在D ） 步骤获得的溶液已用过氧化作用本身最适宜的溶剂制备，并当使用C H_2 C l $_2$ 作溶剂时，具有需要的浓度

为约 20%wt 的 PAC.

正如在根据本发明的优选实例中所述，所述已适于使用的 PAC 在 CH_2Cl_2 里的溶液的制备很容易由于 PAC 前体－优选苯二酰亚氨基己酸一的意想不到的性质而与水生成共晶体，其具有显著低于 PAC 熔点 107℃的熔点 78

这允许将由在 A)步骤 PAC 合成得到的熔融物质在温度 78－90℃直接引入 B)步骤的过氧化合成所需的溶剂中，优选 CH_2Cl_2，所得的这样形成的溶液的温度比溶液本身的沸点低。

在能效方面从中获得益处。

下列给出的实施例用于详细说明但不限制本发明的范围。

实施例 1(比较的)－A)步骤

把 7.4g 邻苯二甲酸酐、5.65g 己内酰胺和 1.8g 水(组分之间的摩尔比 1: 1: 2)被引入装有搅拌器的 30ml 钢制高压釜内。对设备内抽真空，然后在体系内充氮气达到大气压。这样重复循环三次。然后用氮气使内部压力达到 1×10^5 Pa。加热到 160℃并在压力 6×10^5 Pa 下保持此温度搅拌反应物混合物 6 小时。

体系冷却至 85－90℃，然后反应器压力降至大气压。

然后把全部反应混合物排入乙腈或二噁烷里，PAC、邻苯二甲酸和己内酰胺的含量用 HPLC 分析法测定，混合物本身的水含量用 Karl Fischer 测定。

这样得到的 14.78g 混合物有下列成分(%wt):

PAC 86%

己内酰胺 1.06%

水 11.7%

邻苯二甲酸 1.24%

转化率 97.4%wt。

实施例 2

在根据实施例 1(A)步骤)描述的样式的 300ml 高压釜里引入 74g 邻苯二甲酸酐、59.5g 己内酰胺和 18g 水，组分的摩尔比为 1: 1.0

5: 2.

在反应终点，熔融物质 PAC/H_2O 共晶体 149g，在 85℃在搅拌下被排入到 1000ml 分液漏斗里的 520gCH_2Cl_2 里(B)步骤).

C)和 D)步骤.

在静置 3 小时后(在 30－35℃)，从有机溶液分出了表面水层，用分液漏斗可以容易地将其与有机溶液除去.

获得的有机溶液(PAC 在 CH_2Cl_2 里)已适于进行过氧化作用，其含有:

PAC 19.92%wt

己内酰胺 0.14%wt

水 0.38%wt

邻苯二甲酸 0.009%wt

剩余部分由 CH_2Cl_2 组成 100%. 实施例 3

在根据实施例 1 描述的样式的 3 00ml 高压釜里引入 74g 邻苯二甲酸酐、59.5g 己内酰胺和 19g 水，但采用压力 7×10^5 Pa，然后如实施例 2 中所述操作.

从水相(D)步骤)分离的在 CH_2Cl_2 里的 PAC 有机溶液有下列成分:

PAC 19.9%wt

己内酰胺 0.14%wt

水 0.42%(相对 PAC 2.06%)wt

邻苯二甲酸 0.013%wt

剩余部分由 CH_2Cl_2 组成 100%.

在 PAC 含氯溶液里存在的水的残留量用 Karl Fischer 测定.

实施例 4(比较的)

将 74g 邻苯二甲酸酐、56.5g 己内酰胺和 18g 水引入如实施例 1-A)步骤的 300ml 高压釜里.

所得混合物(148g)被排入 5 20g CH_2Cl_2 中(B)步骤). 静置 12 小时后，由于产物的悬浮(邻苯二甲酸)溶液还表现出强的乳化性和明显的混浊. 不可能从有机相完全分离水相，即使用离心分离也不能.

例如在EP490409的条件下，后继的过氧化作用过程甚至不能进行。