

SE/.

190301



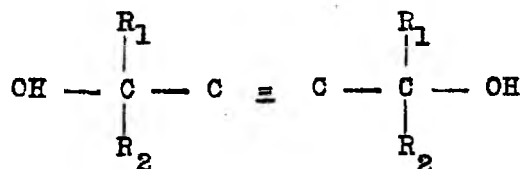
Memoria Descriptiva

para una patente de invención por veinte años en España, por:

"Procedimiento para la disociación oxidativa indirecta de acetileno-gamma-glicoles con formación de lactidas o polimeros de poli-condensación de oxiácidos-alfa", a favor de la r.s. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft, residente en Basel (Suiza) Gampel & Aeschenvorstadt 72.-

.....

El presente invento se refiere a un procedimiento para la disociación oxidativa "indirecta" de acetileno-gamma-glicoles de la fórmula general



5 en que R₁ es hidrógeno, alquilo, arilo o aralquilo y R₂ un radical alquilo, arilo o aralquilo, con producción inmediata de productos que permiten emplearse comodamente para la síntesis de oxiácidos-

190301

-2-



alfa, de sus sales, lactidas y derivados estéricos.

La técnica empleada anteriormente para este objeto, estaba constituida por métodos con los que se hacían reaccionar entre sí medios oxidantes, como sistemas de ácido y permanganato potásico, sistemas alcalinos de permanganato potásico, sistemas de ácido y bicromato, reaccionantes Fenton y disoluciones no acuosas de agua oxigenada en presencia de tetróxido de osmio con acetileno-gamma-glicoles y también con diversos derivados diestéricos y dietéricos de los acetileno-gamma-glicoles.

Estos métodos adolecían de uno o de varios de los siguientes inconvenientes: pequeños rendimientos, costes elevados de los reaccionantes, dificultades en la transformación de los productos de oxidación inmediatamente obtenidos en productos finales aprovechables.

El método según el invento se caracteriza por las siguientes etapas de reacción:

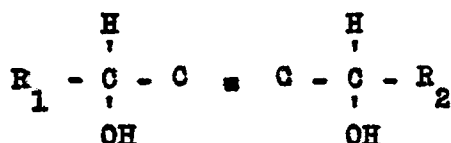
- a) los acetileno-gamma-glicoles se transforman en un derivado diestérico de los mismos;
- b) el derivado acetileno-gamma-di-estérico así obtenido se transforma en el correspondiente anhídrido del ácido alfa-estérico mediante una disociación oxidativa en presencia de por lo menos un catalizador;
- c) el anhídrido así obtenido se transforma en el correspondiente ácido alfa-estérico libre y/o en el correspondiente derivado del alfa-oxiácido con por lo menos una cantidad equivalente estequiométricamente para la hidrólisis del anhídrido;
- d) el ácido alfa-estérico o el derivado del alfa-oxiácido así obtenido se transforma en la lactida correspondiente y/o en el correspondiente derivado polímero de policondensación en presencia de catalizadores y mediante una policondensación y finalmente
- e) la lactida o el producto de policondensación así obtenido se aísla de la masa de reacción.

Los derivados di-estéricos de los acetileno-gamma-glicoles se disocian oxidativamente tratando estos derivados preferentemente con oxígeno gasiforme, empleando ácido bórico, ácido fosfórico,

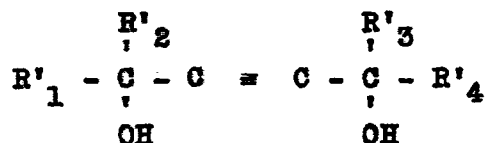


o ácido silícico como catalizador, después de lo cual se utilizan medidas individuales para transformar los productos directamente obtenidos en la disociación oxidante en las lactidas de los alfa-oxiácidos, de cuyos últimos pueden prepararse otras sales y este-
 5 res de los alfa-oxiácidos y también los mismos oxiácidos libres con auxilio de métodos usuales.

En las formas preferidas de ejecución del procedimiento según el invento se producen en la etapa de la disociación oxidativa los derivados di-estéricos del ácido bórico de los acetileno-
 10 gamma-glicoles que corresponden a la siguiente fórmula general:



y además los derivados di-estéricos del ácido acético de los acetileno-gamma-glicoles, que corresponden a la siguiente fórmula
 15 general:



20 En estas fórmulas cada R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y cada R' exclusivamente un grupo alquilo. Los números agregados como sufijos en combinación con una de estas fórmulas sirven para poder presentar fórmulas generalizadas para los casos en que se trate de acetileno-gamma-glicoles asimétricos.
 25 La asimetría puede consistir en que a ambos lados del enlace que une un átomo C con el grupo acetileno, se encuentren diversos grupos alquilo, o puede provocarse por el hecho de que los



190301 -4-

átomos C del grupo acetileno se unan con grupos no idénticos, o de que se encuentren combinadas ambas posibilidades.

Si la disociación oxidativa en derivados del ácido di-acético de los acetileno-gamma-glicoles se realiza por el procedimiento según el invento, entonces se empleará preferentemente ácido fosfórico o ácido silícico como catalizadores de la oxidación. Si por el contrario, se realiza la disociación oxidativa en derivados estéricos del ácido dibórico, entonces se empleará como catalizador preferentemente ácido bórico, aunque también en este caso podrán emplearse el ácido fosfórico o el silícico o sus mezclas.

Se ha comprobado además que en la práctica del nuevo método es conveniente emplear el catalizador en una cantidad que sea del 1 al 15 % en peso del derivado di-estérico, provocando primeramente un contacto íntimo entre el catalizador y el derivado di-estérico. Agitando energicamente la masa de reacción se eleva la temperatura de la misma preferentemente a 80-200° C, según las propiedades específicas del di-éster que se ha de elaborar antes de que se comience con el paso del oxígeno a través de la masa de reacción. Luego se conduce el oxígeno a través de esta masa de reacción y esto en tal cantidad que corresponda a 1 1/4 hasta 2½ veces la cantidad que estequiométricamente se requiere según las ecuaciones (1) y (2) ó (6) y (7). Durante el paso se agitará con suficiente energía la masa de reacción para garantizar una dispersión fina de las burbujas de gas en la misma.

La introducción del oxígeno se efectúa según el acetileno-gamma-glicol-diéster que se ha de tratar, durante 4 hasta 24 horas, después de lo cual como producto inmediato de la reacción se obtiene un anhídrido del alfa-éster-ácido. Las siguientes ecuaciones (1) hasta (5) ilustran el modo como tienen lugar las reacciones en



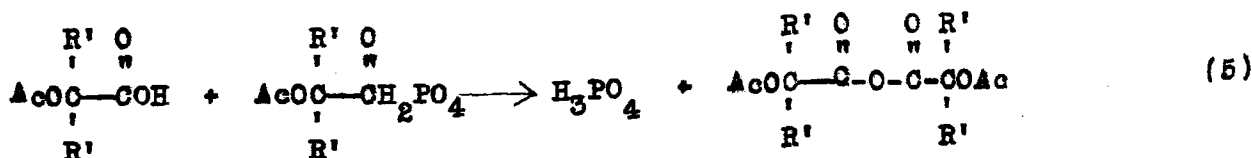
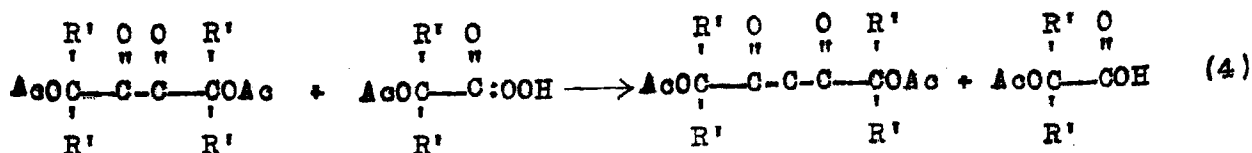
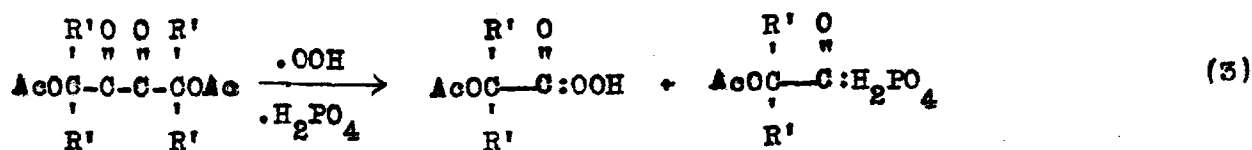
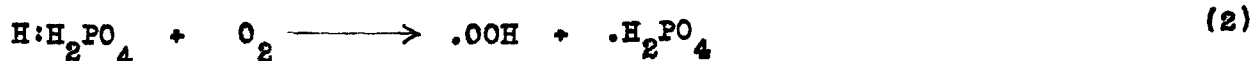
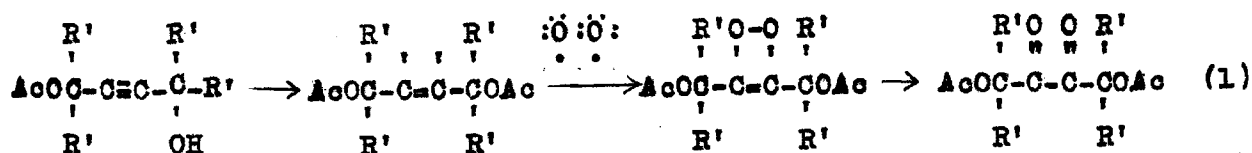
190301

-5-

el caso de los derivados de los di-ácido-acético-ésteres, mientras que en el caso del di-ácido-bórico-éster se efectúan las reacciones según las siguientes ecuaciones (6) hasta (10) inclusive.

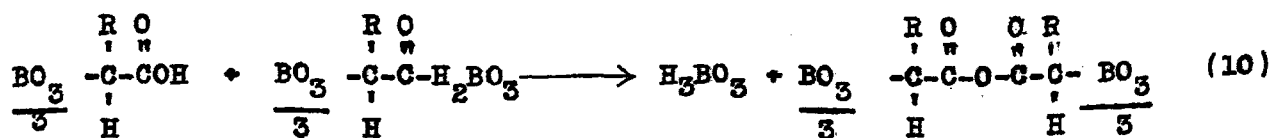
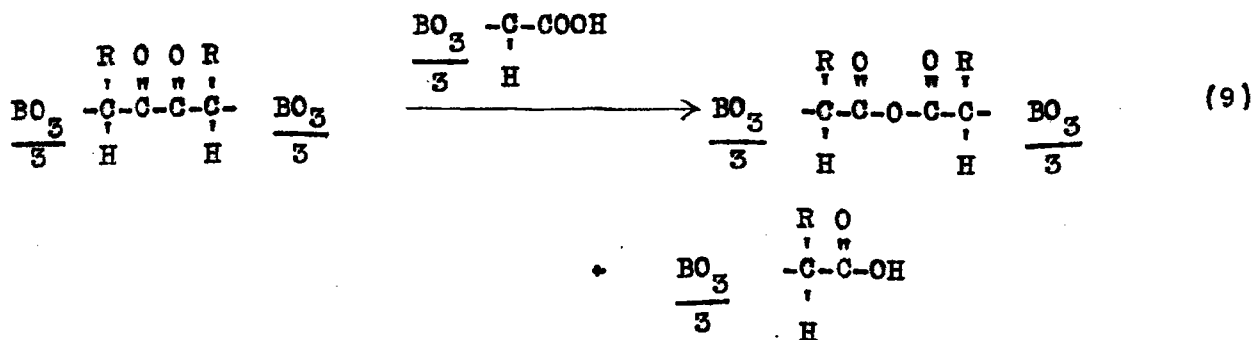
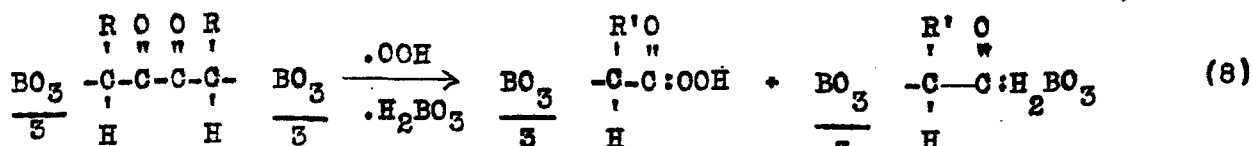
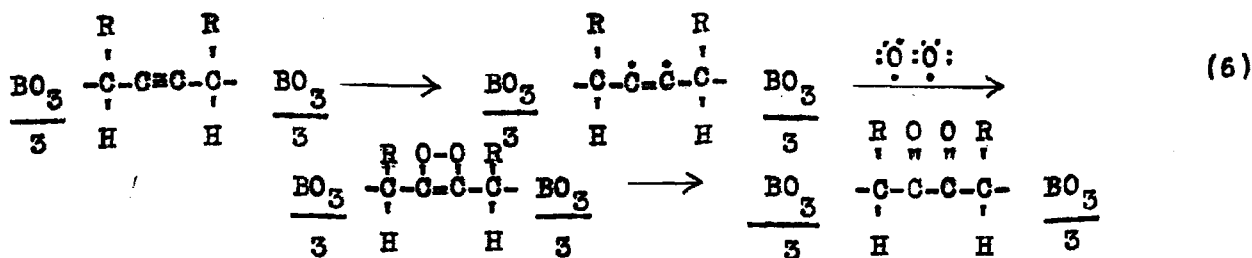
Esquema de la disociación oxidativa

a) para el di-ácido acético-éster:





b) para el di-ácido bórico-éster:



En las anteriores ecuaciones Ac significa el radical CH_3CO .

El oxígeno se introducirá en la masa de reacción según la etapa b) preferentemente en presencia de ácido fosfórico a la

190301

-7.-



temperatura máxima permisible que se encuentre por debajo del punto de ebullición del derivado diestérico. Esta sin embargo es distinta según las propiedades especiales del diéster y se encuentra entre 80 y 200° C. La velocidad con que se introduce el oxígeno, se regula por la relación entre la temperatura y la cantidad de corriente de entrada, y también por los influjos que los grupos colocados simétricamente alrededor de los grupos acetileno ejercen sobre la capacidad de reacción del grupo acetileno respecto a la disociación oxidativa. En lugar de oxígeno gasiforme o aire, pueden también emplearse combinaciones que contengan oxígeno químicamente combinado, por ejemplo sistemas ácidos de permanganato potásico, si bien es mucho mas ventajoso y mas barato el oxígeno gasiforme.

Inmediatamente a estas dos primeras etapas del procedimiento según el invento sigue la transformación del anhídrido del alfa-éster-ácido en la lactida del alfa-oxiácido homólogo a él, aunque para la transformación de los anhídridos del alfa-acetoxiácido se impone un método de trabajo distinto que para los anhídridos del alfa-ácido-bórico-éster-ácido.

La transformación de los anhídridos del alfa-acetoxiácido se realiza del siguiente modo:

1) El producto de reacción procedente de la disociación oxidativa se trata con una cantidad de agua que es $1 \frac{1}{4}$ la cantidad estequiométricamente necesaria para la descomposición del anhídrido.

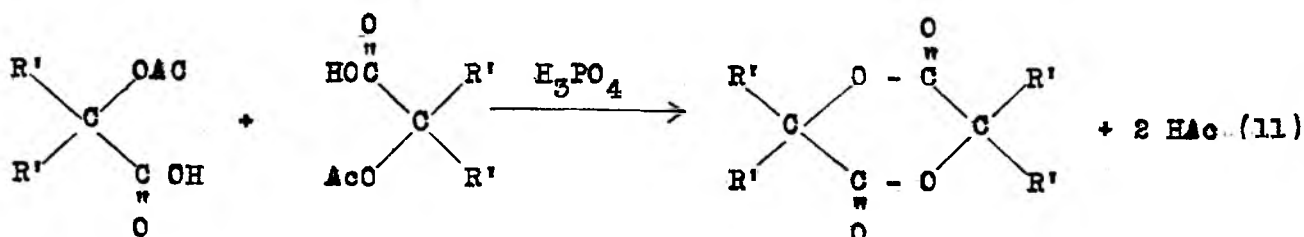
2) En el sistema, como se presenta inmediatamente en la disociación hidrolítica, se realiza una reacción de policondensación.

Para ésto se emplea ácido fosfórico como catalizador y el ácido acético formado en la reacción se elimina continuamente en forma de un destilado azeótropo o de una mezcla sencilla binaria



de vapor con el toluol o xilol agregado y esto en un aparato que permita lavar con agua el destilado condensado y conducir de nuevo al sistema de reacción la sustancia aromática separada por lavado. La transformación en cuestión puede reproducirse por la siguiente ecuación:

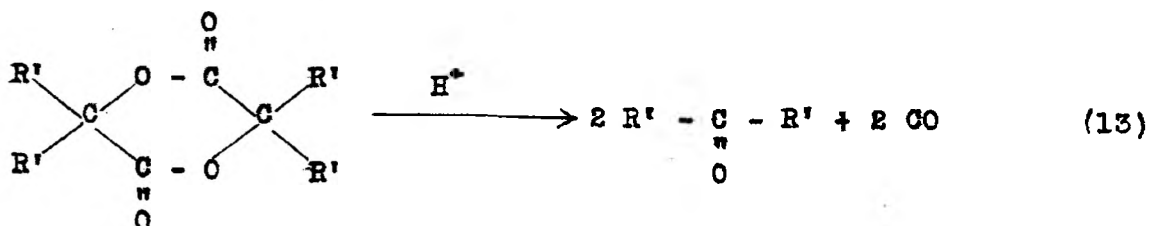
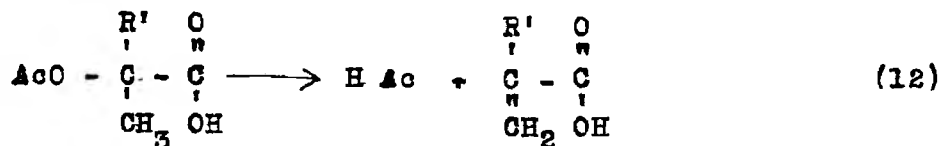
5



3) Finalmente se efectua la separación de la lactida formada en la masa de reacción respecto al catalizador de ácido fosfórico que la impurifica, mediante extracción con un disolvente adecuado.

10

La temperatura a que se realiza la reacción policondensadora, depende de la cantidad de hidrocarburo aromático que se mantiene en disolución durante la reacción. La reacción policondensadora se efectua a la temperatura mas alta posible, pero que impida precisamente que se originen de modo apreciable las reacciones secundarias indicadas en las siguientes ecuaciones (12) (13).



La transformación de los anhídridos del ácido alfa-bórico-éster, en las lactidas de los alfa-oxiácidos homólogos de ellas

190301

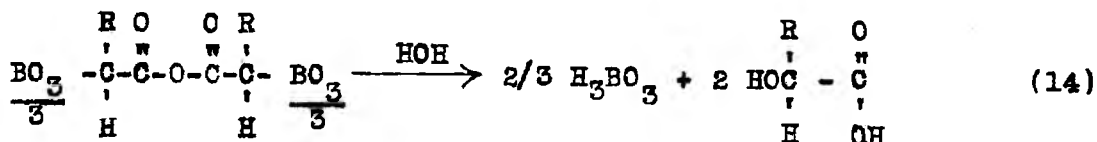
-9.-



requiere las siguientes medidas:

1) La masa de reacción obtenida al realizar la disociación oxidativa se trata con la cantidad de agua que corresponda aproximadamente a 1 1/4 veces la cantidad estequiométrica necesaria.

5 El tratamiento con agua puede realizarse preferentemente a temperaturas de 60° C o menores. La reacción se efectúa según la ecuación (14):



2) El sistema resultante de la operación precedente se trata con una papilla al 20 % de hidróxido cálcico en tal cantidad que este último se tenga en un exceso de 10 a 50 % sobre la cantidad, que sería necesaria estequiométricamente para precipitar el ácido bórico contenido en el sistema y transformar el ácido alfa-oxi en la correspondiente sal cálcica. Durante esta adición se mantiene la temperatura de reacción de 20 hasta 60° C.

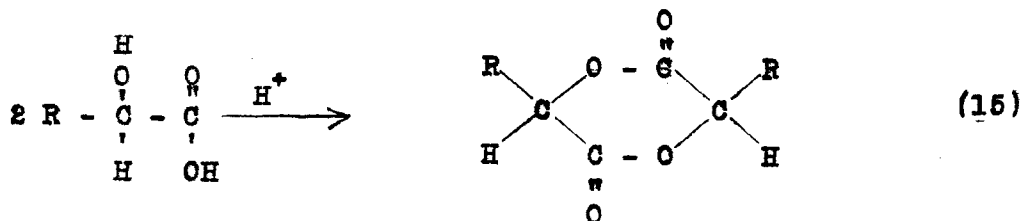
15 3) El sistema originado en la última etapa (2) se filtra y la disolución acuosa de la sal cálcica del alfa-oxiácido se obtiene como filtrado y el borato de calcio como torta de filtración.

20 4) Al filtrado de la última etapa (3) se agrega ácido clorhídrico al 36 % o ácido fosfórico en tal cantidad que la sal de calcio del alfa-oxiácido se convierta totalmente en el ácido libre.

25 5) Empleando el material como se le obtiene directamente en la última etapa (4) acabada de describir, se realiza una reacción policondensadora según la ecuación (15), en la cual el agua formada por la reacción se elimina continuamente del sistema mediante una destilación pseudoazeótropa; como segundo componente de la mez-



cla binaria pseudoazeótropa se utiliza benzol o toluol, trabajándose preferentemente a la temperatura máxima a que se evita la formación de reacciones secundarias.

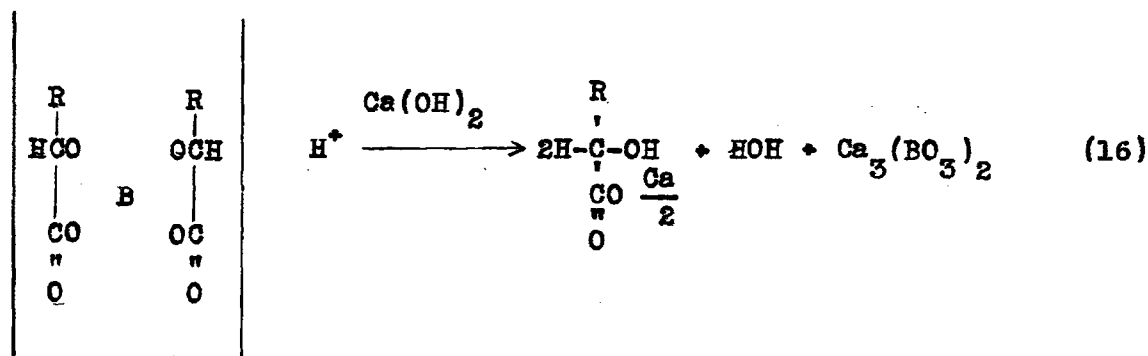


5

6) La lactida formada se priva de sus acompañantes mediante una extracción realizada con disolventes adecuados en el recipiente de reacción.

La reacción policondensadora se lleva a cabo a la temperatura máxima posible, y precisamente a 20-60° C, la cual permita todavía eliminar la reacción disociadora ilustrada en la ecuación (16).

10



La temperatura reinante en la policondensación depende de la cantidad del hidrocarburo aromático utilizado pasajeramente como medio, el cual se mantiene en disolución durante todas las etapas de la reacción policondensadora.

15

Para transformar los anhídridos ácidos del alfa-éster-ácido, que se obtienen en la disociación oxidativa según el invento, se tienen naturalmente muchas posibilidades. Por consiguiente, el invento no se ha de limitar de ningún modo ni a los siguientes



ejemplos de ejecución, ni tampoco a lo anteriormente dicho. Permiten emplearse en forma análoga otros derivados di-estéricos y de igual modo, en lugar de oxígeno gasiforme, también puede emplearse aire, como oxidante.

5 A continuación señalaremos brevemente las ventajas que el presente invento ofrece frente al estado anterior de la técnica.

1.) En la disociación oxidativa según el presente invento se logran efectos útiles de un orden de magnitud mas elevado de lo que hasta el presente ocurría.

10 2.) El empleo de oxígeno gasiforme o incluso de aire según el invento es mas económico que el de los otros oxidantes que se empleaban anteriormente en la técnica.

15 3.) Los anhídridos del alfa-éster-ácido que en la disociación oxidativa se obtienen como productos inmediatos según el invento, permiten transformarse en forma económica en combinaciones directamente aprovechables en contraposición a lo que ocurría con los productos de reacción hasta ahora obtenibles.

EJEMPLOS.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar el presente invento:

20

Ejemplo 1

Síntesis de la lactida del ácido láctico partiendo de la 2,5-diol-hexina-3.

25

En un balón o matraz provisto de agitador y comunicado mediante una alargadera Bidwell-Sterling con un condensador vertical enfriado con agua, se introdujeron 175 g. de ácido bórico y 1350 g. de xilol. Luego se calentó el matraz hasta ebullición con reflujo. Los vapores compuestos de agua y xilol escapan al condensador donde se liquidan y gotean al recipiente colector que está unido con la alar-



190301

gadera. Se acumula un destilado compuesto de dos fases, en el que el xilol forma la capa superior y el agua la capa inferior.

A medida que avanzó la reacción se llenó de condensado el recipiente colector perteneciente a la alargadera, de suerte que su
5 ulterior admisión dió finalmente por resultado un rebosamiento permanente al balón de la capa superior constituida por xilol. El agua en el recipiente colector se expulsó a intervalos bastante frecuentes para garantizar en la capa de xilol una altura que permitiese separar limpiamente el agua antes de que corriese al balón.

10 Después que el agua acumulada en esta operación alcanzó la cantidad que correspondía a 1 1/4 mol de agua por mol de ácido bórico introducido al principio en el sistema, se interrumpió la ebullición con reflujo. La masa existente en el balón se filtró para privar del xilol el ácido pirobórico pulveriforme formado, que es-
15 taba mecánicamente disperso en el xilol. Después se cuidó de que el aire húmedo no se pusiese en contacto con la torta de filtración. Por consiguiente esta torta no se aspiró a sequedad, sino que se mantuvo en estado humedecido por el xilol arrastrado.

20 El ácido pirobórico así preparado se incorporó a una disolución de 200 g. de 2,5-diol-hexina-3 en 750 cm³ de éter dietílico, agitando energicamente el sistema de reacción así originado y manteniéndolo a una temperatura constante de reacción de 30° C. El ácido pirobórico humedecido con xilol se agregó poco a poco, de tal
25 manera que se incorporase aproximadamente en la proporción en que se transformaba. Después de terminar la adición de ácido pirobórico, se agitó durante una hora este sistema de reacción y durante este periodo de agitación se mantuvo siempre la temperatura de la masa de reacción a 30° C. Después de terminar la agitación, el disolvente empleado en la reacción se eliminó por destilación a presión
30 reducida después que antes se separó por sedimentación la disolu-

190301

-13.-



ción de todo el ácido bórico precipitado hasta un residuo de 5% referido a la cantidad esperada de derivado de éster de ácido dibórico.

Después que del sistema de reacción se eliminó de este modo el disolvente, se elevó la temperatura del derivado estérico del ácido di-bórico a 110° C. Manteniendo esta temperatura de 110° C en la masa de reacción durante 4 1/2 horas se introdujeron en el producto de reacción 91,5 litros de oxígeno (reducido a condiciones normales) en el decurso de un tiempo de reacción de 4 1/2 horas.

La masa de reacción se incorporó luego a 40 cm³ de agua y se agitó vivamente el sistema de reacción entonces originado. El anhídrido del alfa-ácido-dibórico-éster-ácido, que se obtuvo en la disociación oxidativa, se agregó al agua con la máxima velocidad compatible todavía con mantener constantemente la temperatura de 20° C, enfriando el balón con auxilio de un baño de agua de hielo durante la adición. Después se incorporó una papilla de 450 gramos de hidróxido cálcico en 1,8 litros de agua, manteniendo constantemente la temperatura a 20° C. A continuación se filtró la masa de reacción y el filtrado se trabajó del siguiente modo:

El filtrado se trató con 237 gramos de ácido fosfórico al 50% manteniendo una temperatura de reacción de 40° C. Después de haber agregado a la disolución acuosa del ácido láctico una cantidad de xilol que permitiese mantener la temperatura del reflujo a una temperatura máxima no superior a 135° C, se realizó una destilación pseudoazeótropa en un aparato compuesto del mismo modo que para la transformación del ácido bórico en ácido pirobórico. Esta destilación se continuó hasta que ya no se recogía agua en el recipiente colector. La masa remanente en el balón se recogió luego con éter dietílico, y para eliminar todos los materiales inorgáni-



190301

-14.-

cos se filtró la disolución etérea y luego se privó cuidadosamente del ácido fosfórico pasante por el filtro, después de lo cual se la sometió a una destilación al vacío para separar del éter el producto final.

5 De este modo se obtuvo un rendimiento de 217 g. de lactida del ácido láctico, lo que corresponde a un efecto útil de 86 % referido a la cantidad que se podía esperar teóricamente del acetileno-gamma-glicol, de que se había partido.

10 Este material se prestó para preparar el éster metílico y otros estéres del ácido láctico, para la transformación en las sales del ácido láctico y para la transformación en el mismo ácido láctico.

EJEMPLO 2

15 Síntesis de la lactida del ácido alfa-oxi-isobutírico partiendo de la 2,5-diol-2,5-dimetil-hexina-3.

20 A un sistema de reacción compuesto de 200 g. de 2,5-diol-2,5-dimetil-hexina-3 y de 15 g. de acetato sódico anhidro se agregaron poco a poco 349 g. de anhídrido del ácido acético conservando una temperatura de 105° C. El sistema de reacción se agitó durante 2 1/2 horas a la indicada temperatura. Después de transcurrido este tiempo, la masa de reacción final se sometió a una destilación al vacío con objeto de privarla del ácido acético formado durante la reacción y del exceso de anhídrido del ácido acético que se agregó al principio. El derivado diacetoxi así "aislado" de la 2,5-diol-25 -2,5-dimetil-hexina-3 se trató con 20 g. de ácido fosfórico al 100%. El oxi-éster del diacetato del ácido fosfórico se sometió luego a la disociación oxidativa, manteniendo constantemente una temperatura de reacción de 145° C. Respecto al tiempo de reacción,

190301

-15.-



a las condiciones de la agitación y a la introducción de oxígeno se procedió del mismo modo que se ha descrito en el ejemplo 1. A través de la masa se condujeron en total 73,5 litros de oxígeno (calculados en condiciones normales). El anhídrido del ácido alfa-acetoxi se elaboró luego como sigue:

El anhídrido del ácido se trató con 40 cm³ de agua, manteniendo una temperatura máxima de 50° C. Empleando un aparato normal de laboratorio que hizo llegar los vapores desprendidos por la parte superior de la columna de destilación a través de una alargadera Bidwell-Sterling a un condensador vertical enfriado por agua y cuidando de que en el recipiente colector de la alargadera existiese siempre una pequeña capa de agua, se hizo hervir con reflujo una mezcla del anhídrido descompuesto del ácido con toluol a la presión atmosférica. Se cuidó de que en todo momento existiese una suficiente cantidad de toluol en el recipiente de reacción para hacer que no subiese por encima de 135° C la temperatura de reacción durante todo el tiempo de formación de la lactida.

En cuanto ya no pasó mas ácido acético, se dió por terminada la formación de la lactida del ácido alfa-oxi-isobutírico. La obtención de la lactida pura exigió recoger de nuevo el residuo en el balón con éter dietílico, el dejar sedimentar cuidadosamente y el separar el ácido fosfórico contenido en la disolución etérea y separar finalmente la lactida de la disolución por destilación del éter a presión reducida.

De este modo se obtuvieron 221 g. de lactida del ácido alfa-oxi-isobutírico, lo que corresponde a un rendimiento de 90 % del teórico que debía esperarse de la 2,5-dimetil-2,5-diol-hexina-3 empleada. También en este caso permite la lactida transformarse en el éster metílico y en otros estéres del ácido alfa-oxi-isobutírico y ésto siguiendo el método de la reesterificación o esterifica-



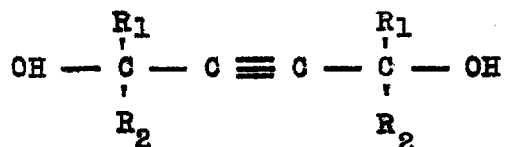
ción recíproca; además mediante la misma serie de operaciones propuestas permite convertirse en las sales del ácido alfa-oxi-isobutírico y en el ácido mismo alfa-oxi-isobutírico libre.

N O T A

=====

5 La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la disociación oxidativa indirecta de acetileno-gamma-glicoles de la fórmula general



10 en que R_1 representa hidrógeno, alquilo, arilo o aralquilo y R_2 un radical alquilo, arilo o aralquilo, con la formación de lactidas o de polímeros de policondensación de alfa-oxi-ácidos, caracterizado por las siguientes etapas de reacción:

- 15 a) los acetileno-gamma-glicoles se transforman en un derivado di-estérico de los mismos;
- 20 b) el derivado acetileno-gamma-di-éster así obtenido se transforma luego en el correspondiente anhídrido del ácido alfa-éster mediante disociación oxidativa en presencia por lo menos de un catalizador;
- 25 c) el anhídrido así obtenido con por lo menos una cantidad de agua equivalente estequiométricamente para la hidrólisis del anhídrido, se transforma en el correspondiente ácido alfa-estérico libre y/o en el correspondiente derivado del alfa-oxiácido;
- d) el ácido alfa-éster así obtenido o el derivado alfa-oxiácido se convierte en la correspondiente lactida y/o en el correspondiente derivado polímero de la policondensación en presencia de catalizadores y mediante una policondensación, y finalmente
- e) la lactida así obtenida o el producto de policondensación se aísla de la masa de reacción.



2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque los acetileno-gamma-glicoles diterciarios de la etapa a) se convierten en sus derivados diacetoxiestéricos.

5 3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque los acetileno-gamma-glicoles diprimarios o disecundarios según la etapa a) se transforman en sus derivados diácido bórico-estéres.

10 4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque durante la disociación oxidativa y la policondensación se emplean como catalizadores ácido fosfórico, ácido bórico o ácido silícico, en cantidades de 1-15 % referidas a las cantidades del derivado diestérico empleado.

15 5.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque para ejecutar la disociación oxidativa en la etapa b) se emplea oxígeno o gases conteniendo oxígeno, por ejemplo aire, o gases ricos en oxígeno.

20 6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 5, caracterizado porque para ejecutar la disociación oxidativa en la etapa b) se emplea oxígeno en cantidades entre 2,5-5 mol, preferentemente 2,5 mol por 1 mol de derivado diestérico.

25 7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 6, caracterizado porque en la etapa b) se hace actuar oxígeno puro en presencia de ácido fosfórico a la temperatura máxima permisible por bajo del punto de ebullición del derivado gamma-diéster, sobre este último determinándose la velocidad con que se introduce el oxígeno, por la relación entre la temperatura y la cantidad de oxígeno entrante, y también por los influjos que los grupos situados simétricamente alrededor del grupo acetileno ejercen sobre la facultad de reacción del grupo acetileno frente a la disociación oxidativa.

30



190301

8.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque para realizar la disociación oxidativa en la etapa d) se emplean combinaciones que contienen oxígeno químicamente unido.

5 9.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el tratamiento con agua en la etapa c) se realiza a una temperatura situada por debajo de la temperatura máxima a que se realiza la etapa b), gracias a lo cual se excluye prácticamente la descomposición del alfa-oxido libre catalizada por ácido.

10 10.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque en la etapa d) la masa de reacción obtenida en la etapa c) se calienta a la temperatura máxima y se mantiene a la temperatura a que se evita la formación de reacciones secundarias que dan origen a productos inconvenientes.

15 11.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 10, caracterizado porque mientras se mantiene la temperatura máxima indicada en la nota 10, los productos secundarios originados en la policondensación y constituidos por ácido o agua, se eliminan continuamente mediante una destilación azeótropa o pseudo-azeótropa, realizando la destilación con la velocidad máxima compatible con el mantenimiento de la temperatura máxima indicada durante toda la marcha de la reacción policondensadora.

20 12.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque en la transformación de los anhídridos del ácido alfa-acetoxi en lactidas según la etapa d), después de la hidrólisis con agua se realiza la policondensación en presencia de ácido fosfórico y el ácido acético formado se separa continuamente por destilación con un líquido auxiliar y este líquido se torna nuevamente a la reacción.

25



190301

-19.-

5
10
13.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 3, caracterizado porque al transformar los anhídridos del ácido alfa-ácido bórico-éster en lactidas según la etapa d), después de la hidrólisis con agua, el sistema obtenido se trata con un exceso de hidróxido cálcico, se separa por destilación el borato cálcico formado y en el filtrado se convierte en los ácidos libres totalmente la sal cálcica del ácido alfa-oxi- con ácido clorhídrico o ácido fosfórico, realizando luego la policondensación y eliminando continuamente por destilación el agua entonces formada por una destilación pseudo-azeótropa con un líquido auxiliar.

15
20
25
14.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 3, caracterizado porque en la etapa e) el tratamiento con agua para transformar los anhídridos de los ésteres del ácido alfa-bórico en el ácido alfa-hidroxi se realiza a cualesquiera temperaturas, a las que se eviten reacciones secundarias por las que se descomponga el producto del alfa-oxidado procedente de la indicada hidrólisis, y porque la ulterior elaboración del producto de la hidrólisis en la lactida y/o en el polímero de la policondensación como productos finales, tiene lugar de modo que se descomponga el complejo con auxilio de una operación, en la que el producto obtenido inmediatamente de la hidrólisis se trata con por lo menos tanto hidróxido cálcico, por ejemplo en forma de una papilla conteniendo 20 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como la equivalente a la cantidad que se necesita estequiométricamente para transformar en borato cálcico el ácido bórico originado como producto acompañante de la hidrólisis, realizándose esta operación a una temperatura que no sea superior a la empleada en la operación de la hidrólisis, y porque inmediatamente después de la descomposición del complejo, el borato cálcico formado se separa del equilibrio de



190301

la mezcla de reacción, antes de proceder a la última fase según la etapa d) del procedimiento, en la cual mediante una reacción policondensadora se obtienen como productos finales la lactida y/o el polímero de policondensación.

5 15.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 12, caracterizado porque acetileno-gamma-glicoles simétricos se elaboran en lactidas y/o polímeros de policondensación de alfa-oxi-ácidos.

10 16.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 12, caracterizado porque acetileno-gamma-glicoles asimétricos se elaboran en lactidas mixtas química o físicamente y/o en polímeros de policondensación de alfa-oxi-ácidos.

15 17.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 16, caracterizado porque mediante disociación indirecta oxidativa de acetileno-gamma-glicoles se obtienen productos que se presentan y son muy convenientes para la síntesis de ácidos alfa-hidroxi y de sus sales, de lactidas y/o de derivados estéricos de alfa-oxi-ácidos.

20 18.- Procedimiento para la disociación oxidativa indirecta de acetileno-gamma-glicoles con formación de lactidas o polímeros de policondensación de oxiácidos-alfa.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de veinte hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 5 de Noviembre de 1.949.