

PATENTE DE INVENCION

2



Ref: Your Case No. 739-Spain.

302 515

302515

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la preparación de derivados del ácido hidroxicarboxílico".

=====

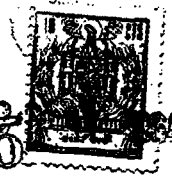
*Solicitante:* HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue, New York 16, New York, EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para producir derivados de los ácidos hidroxicarboxílicos. Más en detalle, este invento enseña la readaptación de los óxidos y peróxidos de cicloalcanol en presencia de determinado compuesto de metal del

5.

302513



Grupo VI catalítico, que se describe más adelante. Por oxidación posterior, también se puede producir el ácido adípico de estos derivados.

5. Las técnicas anteriores de preparación de derivados del ácido hidroxicarboxílico, por ejemplo: el ácido omega-hidroxicaprónico y el ácido omega-hidroxivá-  
10. lérico, utilizaban ácidos minerales para el proceso de readaptación. El uso de estos materiales, no obstante tenía ciertas desventajas que han retrasado el desarrollo de un proceso comercial con éxito. Estos materiales no eran ventajosos debido a que se necesitaban grandes cantidades, siendo por tanto necesario el uso de un procedimiento complejo de repaso y recuperación.

15. De acuerdo con este invento, se ha hallado que los oxidatos de cicloalcanol y los peróxidos de cicloalcanos (que juntos se denominarán "precursores peroxídicos" de ahora en adelante) pueden readaptarse en derivados del ácido hidroxicaprónico, utilizando como catalizador un compuesto de metal del Grupo VI. Los metales  
20. del Grupo VI incluyen el selenio y telurio del Grupo VI A y el cromo, molibdeno y tungsteno del Grupo VI B.

25. Por "compuesto de metal del Grupo VI catalítico" se entiende un ácido anhídrido, un ácido heteropolio, un metal alcali, amoniaco, sal de metal alcalino térreo y sales de ácido de estos metales. Ejemplos de compuestos de ácido anhídrido son: ácidos selénicos, telúricos, crómicos, molibdénicos y tungsticos. Los heteropolia-  
30. dos incluyen los ácidos heteropolitungsténicos, fosfotungsticos, arsenotungsticos y telurotungsticos. Los mencionados polia-  
dos se hallan más ampliamente definidos en



3029

la Enciclopedia de Tecnología Química, Kirk and Othmer, Vol. 7, Pag.458-465. Las diversas combinaciones de sales de los citados ácidos no necesitan ser citadas, puesto que resultan obvias a los espertos en la materia. Las sales de estos metales que pueden ser utilizadas incluyen los acetatos y naftenatos.

5.

Aunque específicamente no entra dentro del Grupo VI el vanadio, en lo que aquí se refiere, muestra un comportamiento análogo al de los mencionados metales. Por ejemplo, se obtienen buenos resultados con ácido fosfovanádico.

10.

Preferiblemente, el metal del compuesto, cuando es del Grupo VI A, tiene una valencia de al menos 4; y cuando es del Grupo VI B, de al menos 6.

15.

La cantidad de ácido empleado depende de la concentración del precursor peroxídico en la masa de reacción. En forma amplia, de 0,001 a 2,0 miligramomoléculas de catalizador (dependiendo del metal) se emplean por cada gramo de peróxido en solución. Con preferencia se usan de 0,1 miligramomoléculas a 1,5, y aun mejor de 0,3 a 1,0 miligramomoléculas por gramo.

20.

Se ha hallado que el medio de reacción particular empleado es de gran importancia. Se obtienen resultados extraordinarios cuando los precursores peroxídicos se disuelven en el alcohol correspondiente. Por ejemplo, cuando un/oxidato de ciclohexanol o un peróxido de ciclohexanona se readaptan, la reacción media suele ser con preferencia ciclohexanol. Cuando se utiliza el alcohol correspondiente, este participa en la reacción. En teoría la reacción de una gramomolécula de precursor peroxídico con una gramomolécula de alcohol produce dos gramomoléculas de cetona. Por consiguiente

25.

30.



302515

como se representará posteriormente en los ejemplos,

se produce en exceso del 100% de cetona dependiendo de los precursores peroxídicos presentes. Esta reacción es de particular importancia puesto que la ciclohexanona

5. es un producto de mas valor que el ciclohexanol solvente. En ciertos aspectos, se debe ver este invento como un medio y no solamente como un método de producir derivados de los ácidos hidroxicarboxílicos, si no también para la obtención de una alta producción de correspondiente cetona. Este subproducto hace, por tanto, mas atractivo el proceso general desde el punto de vista económico.
- 10.

Otros solventes, aun cuando no sean tan efectivos, realzan la reacción, Estos solventes deben: (1) poder disolver el precursor y catalizador y, (2) permanecer inertes a la reacción; v.g., un máximo del 5% de descomposición durante la reacción. Son ejemplos de solventes convenientes el t-butanol y la correspondiente cetona (un ciclohexanone es conveniente en el caso de readaptación de oxidato de ciclohexanol.).

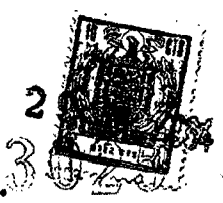
15.

20.

La cantidad de solvente a emplear puede variar en forma amplia. Generalmente se usan de 0,1 a 50 gramomoléculas de solvente por gramomolécula de peróxido, y con preferencia de 0,5 a 20 gramomoléculas por gramomolécula.

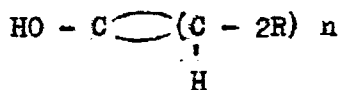
25. Al realizar la reacción es importante la regulación de acidez. Se ha hallado que lo mejor es un pH de 4 a 8 (dependiendo del medio agua).

30. El tiempo de la reacción, mientras no sea crítico, puede en forma conveniente basarse en la descomposición del peróxido. Con preferencia, al menos un 95% del



peróxido se deberá dejar descomponer.

Los cicloalcanoles, de cuyos oxidatos se trata en la presente memoria, pueden definirse por la fórmula general:



- 5. en la que n es un entero de 4 a 11 y cada R se elige del grupo consistente en hidrógeno; un grupo alquilo conteniendo de 6 a 14 átomos de carbono; y un grupo aralquilo conteniendo de 7 a 16 átomos de carbono; un grupo heteroaromático; un grupo carboxilo; un grupo
- 10. fluoros; y un grupo cloro. Ejemplos de estos compuestos incluyen ciclopentanol; ciclohexanol; cicloheptanol; ciclooctanol; ciclodecanol; y ciclododecanol. Los compuestos alquil substituidos incluyen 2-metil-ciclohexanol; 2, 3-dimetilciclooctanol; 2, 2-dimetil-4-etilciclododecanol; y 2-isopropilciclopentanol. Otros compuestos in-
- 15. cluyen 2-bencilciclohexanol; 2-(3-metilbencil-) ciclohexanol; 2-(2-piridil-) ciclopentanol; 3-carbometoxicicloheptanol; 4-carbotoxiciclohexanol; y 2, 3, 4, 5-tetrafluorociclohexanol.

20. Las cicloalcanonas, cuyos peróxidos se definen aquí, pueden describirse por la fórmula siguiente:



en la que n y R se definen como queda dicho. Ejemplos de estos compuestos incluyen ciclopentanona; ciclohexanona,



cicloheptanona, ciclooctanona, ciclodecanona; y ciclo-  
dodecanona. Los compuestos alquilo substituidos incluyen  
2-metilciclohexanona; 2, 3-dimetilciclooctanona; 2,2-  
dimetil-4-etilciclododecanona; y 2-isopropilciclopenta-  
nona.

5.

El ácido hidroxilcarboxílico y derivados son en  
regla general del tipo omega, v.g., teniendo el hidroxilo  
radical en los átomos de carbono al final de la cade-  
na opuesta al grupo carboxilo. No obstante, en el caso

10.

donde un átomo de carbono conteniendo radical se une a  
la posición orto con respecto al grupo peróxido, se for-  
man ácidos además de los tipos omega. Con mayor genera-  
lidad, se puede afirmar que se forman ácidos derivati-  
vos (n-1) hidroxilcarboxílicos, donde (n-1) representa

15.

el número de carbonos en el núcleo del precursor cicloal-  
canol, como n se definió previamente. Como ejemplo de  
los productos formados, la oxidación y readaptación de  
2-metilciclohexanol puede tenerse en cuenta. El produc-  
to principal obtenido de la readaptación del oxidato  
sería ácido 6-hidroxiheptanoico.

20.

El "oxidato cicloalcanol" se obtiene por la reac-  
ción del oxígeno molecular con el cicloalcanol. Es pre-  
ferible oxidar de 10 a 30% del cicloalcanol. La oxida-  
ción puede ser iniciada por un peróxido y realizada pa-  
sando oxígeno molecular, puro o diluido en gas inerte,

25.

tal como nitrógeno, por el cicloalcanol mediante una  
buena agitación a temperaturas de 60 a 140°C. Las pre-  
siones pueden ser desde la atmosférica a 1000 psia o  
mayor. El "oxidato" consiste en una solución en el ciclo-  
alcanol de peróxido junto con cantidades de menor impor-

30.



tancia de ácido, éster y cetonas. Generalmente el oxidato contiene de 0,04 a 0,30 gramomoléculas de oxígeno peróxido por 100 gramos de oxidato.

5. Además, la concentración del "oxidato" por destilación, con preferencia en el vacío, se puede conseguir para obtener concentraciones de, aproximadamente, 0,5 gramomoléculas de peróxido/100 grs. Tales concentrados son también apropiados.

10. El oxidato de cicloalcanol, así constituido, es tratado de acuerdo con el invento a temperaturas de reacción entre 0 y 200°C, y en forma preferente entre los 25 y los 120°C, y aún mejor entre los 40 y los 95°C. La presión, aún cuando no juega un papel de importancia particular, debiera ser aproximadamente la atmosférica. Cuando se emplean temperaturas más elevadas, por encima de los 80°C, es conveniente que la presión sea superior a la atmosférica para reducir la evaporación al mínimo.

15. Los derivados de los ácidos hidroxicarboxílicos pueden convertirse con facilidad en lactamas y lactonas, Por ejemplo, sometiendo los derivados de ácido hidroxicapróico a temperaturas de aproximadamente 300°C durante 20 horas en un autoclave a presiones de 2000 a 2500 psig., en presencia de amoníaco y agua, se puede preparar caprolactama.

20. Al objeto de ilustrar con mayor amplitud el invento, se acompañan los ejemplos siguientes:

#### PROCEDIMIENTO GENERAL

25. El catalizador se disuelve en la cantidad indicada de ciclohexanone y agua y la mezcla resultante se

30.



134

302515

- deposita en la cámara interna de una pared. Se elige el solvente que haya de hervir a la <sup>deseada</sup> temperatura/de reacción. La mezcla se une por fusión y se añade el reactivo peroxídico durante un periodo
5. de 15 a 20 minutos. Se continúa la reacción hasta que al menos el 95% del peróxido se ha descompuesto. Una parte alícuota de la reacción se destila entonces en el vacío para conseguir un destilado que se analiza por ciclohexanol, ciclohexanona y, agua y residuos.
10. El residuo se disuelve en amoníaco acuoso y se deposita en un recipiente a presión. El recipiente se cierra herméticamente y se calienta durante 4 horas a 325°C. La reacción se enfría a la temperatura ambiente. Entonces la masa de reacción se analiza por lactama. La cantidad de precursores de lactama, v.g., derivados del ácido hidroxicapróico, se determina por cálculo.
15. EJEMPLO 1 -
- a. Un oxidato de ciclohexanol conteniendo 130 miligramomoléculas de material peroxídico se readapta a
20. 80°C, mientras está en solución, con 255 miligramomoléculas de ciclohexanona, Un gramo de ácido crómico se halla presente como catalizador. En menos de una hora más del 95% del peróxido se ha descompuesto. Después
25. de la animación, el análisis muestra que la cantidad de lactama y de ciclohexanona, basados en el peróxido presente, es de 22% y 144% respectivamente. Los materiales restantes son diversos subproductos, predominando el ácido adípico y otros ácidos.
30. b. Un experimento análogo en el que están pre-



502515

5. sentes 148 miligramomoléculas de material peroxidico y 0.1 gramos de ácido crómico da una cantidad de lactama del 30% y un 146% de ciclohexanona.

5. c. Bajo las mismas condiciones del ejemplo 1b, con la excepción de emplear solamente 0.01 gramos de ácido crómico, se registra un 27% de lactama y un 140% de ciclohexanona.

EJEMPLO 2 -

10. El efecto del solvente de ciclohexanona se determinó por los experimentos siguientes:

15. a. Un oxidato de ciclohexanol conteniendo 130 miligramomoléculas de material peroxidico se readapta en presencia de .01 gramos de ácido crómico a 80°C. La descomposición del 95% ocurre después de la hora y media. No hay presente ciclohexanona. La cantidad de precursores de caprolactama basada en el peroxido presente es del 11%. La selectividad de ciclohexanona es del 84%.

20. b. Un oxidato conteniendo 148 miligramomoléculas de material peroxidico se mezcla con 2040 miligramomoléculas de ciclohexanona readaptadas en presencia de un gramo de óxido crómico. Se registra un 34% de precursores de lactama. La solución readaptada contiene aproximadamente un 70% de ciclohexanona.


25. EJEMPLO 3 -

Empleando otros catalizadores o co-catalizadores puede ser efectuado el pH de la reacción. El efecto de este pH se ilustra por medio de los siguientes ensayos:

30. a. Un oxidato conteniendo 130 miligramomoléculas



- de peróxido se mezcla con 255 miligramomoléculas de ciclohexanona en presencia de 0,1 gramos de dicromato de potasio. Después de menos de 15 minutos a 80°C se obtiene mas del 95% de descomposición. Se comprueba una selectividad del 25% de precursores de lactama. El pH de la solución es aproximadamente 7.
5. b. Compruébese el ensayo del ejemplo 1a. El pH de la solución es de alrededor de 5 y la cantidad de precursores de lactama del 22%.
10. a. Un oxidato conteniendo 130 miligramomoléculas de peróxido se mezcla con 255 miligramomoléculas de ciclohexanona a 80°C. Se emplean 10 miligramos de ácido crómico como catalizador y se añade un gramo de piridina para aumentar el pH hasta aproximadamente 8.5. La selectividad a caprolactama es del 21%; no obstante, el ciclohexanona producido se reduce al 19%.
15. d. Un oxidato de ciclohexanol conteniendo 1,3 miligramomoléculas de material peroxídico por gramo se readapta a 80°C durante 2 horas. Se usan como catalizador cinco miligramos de óxido crómico. La solución de readaptación se mantiene saturada con amoniaco. La cantidad de lactama es del 18% y de ciclohexanona del 15%. El pH de la solución es 10,5, que excede lo deseado.
20. e. Un oxidato de ciclohexanol conteniendo 130 miligramomoléculas de material peroxídico se readapta en solución con 255 miligramomoléculas de ciclohexanona, 0,01 gramos de ácido crómico y 1,0 gramos de ácido sulfúrico a 80°C. La descomposición del peroxido se hace mas lenta en forma sensible por la presencia del ácido sulfúrico, necesitando toda la noche para la con-
25. 30.

29  2515

versión del 95%. La cantidad de lactama es del 25% y la de ciclohexanona del 129%.

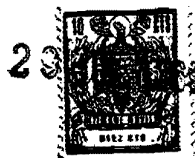
EJEMPLO 4 -

El uso de otros materiales catalizadores se representa en la table siguiente:

Todos los ensayos se llevan a cabo a aproximadamente 80°C con un oxidato de ciclohexanol conteniendo aproximadamente 130 miligramomoléculas de material peroxídico.

<u>Catalizador, grms.</u>	<u>Ciclohexanona, grs.</u>	<u>Tiempo para 95% descomposición horas</u>	<u>Selectividad % Precursor Lactama</u>	<u>Ciclohexanona</u>
Acido Fosfomolibdico 0,1	25	Toda la noche	21	125
0,1	nada	7	19	41
Acido Fosfotúngstico 1,0	25	15	21	136
Acido Fosfocrómico 0,01	100	A 3	23	14
0,10	25	A 0,5	20	138
Dicromato Potasio 0,1	25	0,25	30	125
0,1	25	< 1.	30	125
Acetato Crómico 0,05	200	A 2	27	141
Oxido de Selenio 0,01	25	toda la noche	25	116
Acido Fosfovanádico 0,05	25	4	25	139
6-ácido bórico 0,1	25	~ 2	24	118
6-ácido borotúngstico 0,1	25	~ 2	21	143
6-ácido boromolibdico 0,1	25	~ 2	23	121

Los ejemplos arriba mencionados ilustran las elevadas producciones de ambos precursores de lactama.v.g.,



2515

los derivados del ácido hidroxicapróico y la ciclohexanona.

EJEMPLO 5 -

Para demostrar las características sin par de los metales del Grupo VI descritos en la presente memoria, se ensayaron otros catalizadores metálicos. En las mismas condiciones de temperatura y concentración de peróxido del ejemplo 4. Los resultados obtenidos se representan en la tabla siguiente:

<u>Catalizador grs.</u>	<u>Ciclohexa- nona, grs.</u>	<u>Tiempo para 95% descom- posición horas</u>	<u>Selectividad %</u>	
			<u>Precursor lactama</u>	<u>Ciclohe- xanona</u>
Bromuro de Sodio	0.2	25	48	indicios
Oxido estanoso	0.1	25	4	23 9
Acetato Férrico	0.1	nada	14	14 134
Acetato Cúprico	0.1	nada	5	9 105
Acetato Manganeseo	0.1	nada	toda la noche	24 20
Acido Bórico	0.1			9 57
Acido Fosfórico	0.1			17 38
Acido Bórico	0.1 y			
Acido Sulfúrico	0.1			25 32
Nada - (termal)	0	200	30	11 41
	0	200	30	10 48

10. Estos ensayos demuestran que otros materiales no alteran en forma sensible la reacción. Confiérase que los ensayos en los que solo ocurre descomposición termal, y donde se obtienen elevadas producciones de lactama, la producción de ciclohexanona cae en forma pronunciada.



EJEMPLO 6 -

Repitiendo el Ejemplo 1a, con la excepción de que una cantidad equivalente de ciclohexanona peróxido disuelto en ciclohexanol se substituye por oxidato, se obtienen cantidades similares de ácido hidroxicaproico.

5.

EJEMPLO 7 -

Usando un metilciclohexanol oxidato en lugar del oxidato de ciclohexanol, el Ejemplo 1a se repite. Una cantidad del 20% se obtiene de derivados de 6-ácido heptanoico.

10.

EJEMPLO 8 -

Se inyecta oxígeno molecular a través de ciclopentano para formar oxidato de ciclopentanol. El oxidato con teniendo 100 miligramomoléculas de peróxido se readapta a 60°C utilizando 0,1 gramos de ácido crómico. El análisis muestra la formación de aproximadamente el 20% de derivados de omega-hidroxivalérico, basado en el peróxido descompuesto.

15.

Se comprenderá que las modificaciones y variaciones pueden ser efectuadas sin apartarse del espíritu del invento.

20.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 29 de julio de 1963, n.º 298.430, acogiéndose por lo tanto

25.

30.



a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DEL ACIDO HIDROXICARBOXILICO"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento para la preparación de derivados del ácido hidroxicarboxílico", caracterizado por comprender unir un precursor peroxídico con un compuesto de metal del Grupo VI catalítico, y readaptar dicho precursor peroxídico a dicho derivado de los ácidos hidroxicarboxílicos.
10. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho precursor peroxídico es un compuesto elegido de un grupo consistente en peróxido de ciclohexanona y oxidato de ciclohexanol y los derivados obtenidos son aquellos del ácido omega-hidroxicaprílico.
15. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque los compuestos del Grupo VI catalítico se eligen de un grupo consistente en ácidos anhídridos, ácidos heteropolios, y sus sales.
20. 4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque los precursores de peróxido son productos de oxidación cíclica de ciclopentano y los derivados son aquellos del ácido omega-hidroxi-valérico.
25. 5ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el precursor peroxídico es un producto de oxidación cíclica de metilciclohexano y los derivados son aquellos de 6-ácido hidroxihexanoico.
30. 6ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, carac-



terizado porque la readaptación se lleva a cabo en presencia de un solvente.

7ª.- Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado porque el solvente es ciclohexanol.

5. 8ª.- Procedimiento para la preparación de derivados del ácido hidroxicarboxílico, especialmente para la preparación de ácido hidroxicaproico, caracterizado por comprender unir ciclohexanol con oxígeno molecular, formando oxidato de ciclohexanol; unir dicho oxidato de ciclohexanol con un compuesto de metal del Grupo VI catalítico, y readaptar dicho precursor peroxídico a ácido omega-hidroxicaproico.

10. 9ª.- Procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizado porque los derivados del ácido hidroxicaproico son animados para formar caprolactama.

15. 10ª.- Procedimiento para la preparación de derivados del ácido hidroxicarboxílico, especialmente para la preparación de derivados de ácido hidroxicaproico, caracterizados por comprender unir un oxidato ciclohexanol conteniendo de 0,04 a 0,05 gramomoléculas de oxígeno peroxídico por 100 gramos de oxidato con 0,001 a 2,0 miligramomoléculas de compuesto del Grupo VI catalítico por gramo de peróxido a una temperatura entre 20 y 150°C; y readaptar dicho <sup>material</sup> peroxídico a un derivado de ácido hidroxicaproico.

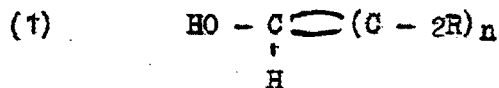
20. 11ª.- Procedimiento según reivindicación 10ª caracterizado porque la temperatura es de 40 a 100°C.

25. 12ª.- Procedimiento según reivindicación 11ª, caracterizado porque el pH de la mezcla es de 4 a 8, basado en el medio agua.

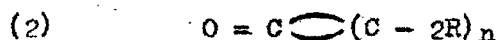
30.



13ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque dichos precursores peroxídicos están formados por la oxidación de materiales elegidos de un grupo consistente en:



y



5. donde n es un entero de 4 a 11 y cada R se elige del grupo consistente en hidrógeno; un grupo alkilo; un grupo arilo; un grupo heteroaromático araquilo; un grupo carboxílico; un grupo fluoro; y un grupo cloro.

10. 14ª.- Procedimiento según reivindicación 13ª, caracterizado porque un compuesto de Grupo VI catalítico es ácido crómico.

15. 15ª.- Procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizado porque el compuesto del Grupo VI catalítico es ácido fosfomolibdico.

15. 16ª.- Procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizado porque el compuesto del Grupo VI catalítico es ácido tungstico.

20. 17ª.- Procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizado porque el compuesto del Grupo VI catalítico es ácido crómico.

18ª.- Procedimiento para la preparación de derivados del ácido hidroxicarboxílico caracterizado por comprender unir un precursor peroxídico con un compuesto de



302515

vanadio catalítico, y readaptar dicho precursor peroxídico a dichos derivados de ácido hidroxicarboxílico.

5. 19ª.- Procedimiento según reivindicación 18ª, caracterizado porque el compuesto de vanadio catalítico es ácido fosfovanádico.

20ª.- Procedimiento para la preparación de derivados del ácido hidroxicarboxílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 JUL 1934

Madrid

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ASESORO Y MODEI