

302791

P - 26.932

IX/Pat. Abt.
GU/9360



302791

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de WACKER-CHEMIE GmbH, entidad alemana, establecida en Prinzregentenstrasse 22, Munich, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE ESTERES VINILICOS".

5 Se han obtenido hasta ahora los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con pesos moleculares por encima de 100 por transesterificación del ácido carboxílico con acetato de vinilo en presencia de catalizadores de mercurio o de paladio; haciendo pasar una mezcla de vapores de ácido carboxílico y acetileno a temperatura elevada sobre carbón activo, que está impregnado con acetato de zinc o de cadmio; y por síntesis directa en fase líquida a partir del ácido carboxílico y acetileno en presencia de pequeñas cantida-



des de sales de zinc o de cadmio utilizando temperatura y presión elevadas.

5 Los referidos procedimientos muestran decisivas des-
ventajas. Por ejemplo se considera solamente condicionalmen-
te la transesterificación para la preparación técnica de los
ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, ya que el grupo
vinílico debe ser introducido en forma del relativamente
caro acetato de vinilo. Además el ácido acético aquí resul-
tante debe ser recuperado por destilación del gran exceso
10 de acetato de vinilo. También los catalizadores son caros
y, en el caso del mercurio, también volátiles, lo que hace
necesario complicados procedimientos de purificación para
los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos. También es
difícil la conversión en procedimiento continuo.

15 El procedimiento en fase gaseosa hace necesario un
complicado horno tubular para la eliminación del calor de
reacción. Además de esto, el catalizador debe ser cambia-
do periódicamente y se precisa, como soporte de cataliza-
dor, carbón activo caro.

20 La forma conocida de síntesis en fase líquida adole-
ce, por contra, del gran defecto de que se pueden lograr
rendimientos técnicamente aceptables únicamente empleando
altas presiones. Se intenta prevenir el gran peligro de
explosión ligado con aquéllas de manera que con el acetile-
no se mezclan, nitrógeno o compuestos orgánicos volátiles.
25 El aparato resulta, por la necesaria resistencia a la pre-
sión y las disposiciones de seguridad, muy costoso. Además
de esto se deben separar del producto de reacción las subs-
tancias inertes añadidas, y es igualmente difícil de reali-
zar una forma de trabajo continuo.
30



Ahora se ha encontrado un procedimiento para la preparación continua de ésteres vinílicos a partir de acetileno y ácidos carboxílicos, con pesos moleculares mayores que 100, en fase líquida en presencia de sales de zinc o de cadmio, a temperatura elevada. Este procedimiento está caracterizado, por que la fase líquida contiene al menos 6% de óxido de cadmio o de zinc, referido al ácido libre y al combinado como sal, que se encuentran en la fase líquida, y por que la reacción con la utilización de ácidos carboxílicos de cadena lineal se efectúa, en presencia de pequeñas cantidades de agua, y con la de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados ramificados en posición alfa, en ausencia de agua.

En la medida en que se introducen continuamente los componentes de reacción, acetileno y ácido carboxílico, se saca el ester vinílico de la cámara de reacción. Esto tiene lugar expulsando el ester vinílico de la mezcla de reacción, que contiene ester vinílico a presión normal, por medio de un exceso de acetileno, o por separación continua del ester vinílico, por ejemplo por destilación extractiva en un evaporador de capa delgada, con devolución al espacio de reacción del residuo, liberado de ester vinílico.

El catalizador está presente en fase líquida, por ejemplo en forma de un fundido o mezclado con sustancias, con las que los fundidos salinos son completamente miscibles o emulsionables. Tales sustancias son por ejemplo el diester de etilideno, parafina, aceite de parafina, peróxido de etileno o los mismos ácidos a hacer reaccionar. Como ácidos se consideran ácidos grasos de cadena lineal o



ramificada saturados o no, hidroxiacidos o ácidos dicarboxí-
licos simplemente esterificados como, por ejemplo, ácido ca-
proico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico,
5 ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteá-
rico, ácido aráquico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido
oxiosteárico, ácidos malónicos monoesterificados, ácidos suc-
cínicos monoesterificados.

Además se ha mostrado que en la utilización como áci-
dos carboxílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos satu-
10 rados, ramificados en posición alfa, la reacción transcurre
en ausencia de agua más rápidamente que en presencia de agua.

Como ácidos son apropiados por ejemplo: ácido alfa-
metilbutírico, ácido alfa-etilbutírico, ácido alfa- alfa-
dimetilbutírico, ácido alfa-metilvaleriánico, ácido alfa-
15 etilevaleriánico, ácido alfa-metilcaproico, y ácido alfa-
etilcaproico. También se pueden emplear mezclas de ácidos
carboxílicos saturados alifáticos terciarios ramificados
en posición alfa, utilizándose como líquido catalizador
las correspondientes sales de zinc. Preferiblemente se
20 consideran aquellos ácidos monocarboxílicos, que se obtie-
nen por reacción de hidrocarburos saturados o insaturados,
que contienen al menos 8 átomos de C en la molécula, con
ácido fórmico o una mezcla de monóxido de carbono y agua.
Aquí sirven como catalizador los conocidos catalizadores
25 para ácidos. Las mezclas consisten en lo esencial en molécu-
las, en que al menos dos cadenas de hidrocarburo están liga-
das al menos cada una por dos átomos de C, con el átomo de C
cuaternario o terciario, del que depende el grupo carbonilo.
Ejemplos para la configuración preferida son el ácido alfa-
30 metil-alfa-etil-caproico y el ácido alfa-metil-alfa-propil-
caproico. Estos ácidos son conocidos generalmente bajo la
designación de ácidos de Koch, y se llevan por ejemplo bajo



la designación comercial de "ácidos versáticos" (ácidos versáticos 911 o 1519).

5 La temperatura de reacción en la preparación de los ésteres vinílicos está limitada superiormente por la temperatura de descomposición de las sales de zinc o de cadmio utilizadas. Ya que a temperaturas más bajas la velocidad de reacción resulta menor, es adecuado trabajar 10 a 50°C aproximadamente por debajo de la temperatura de descomposición de las citadas sales, la cual generalmente es de 250°C aproximadamente.

10 Los ensayos indicaron que en la vinilación de una mezcla de ácidos carboxílicos terciarios con 9, 10 y 11 átomos de C (ácido versático 911) en fase líquida, que consiste, al menos en el 70%, en las sales de zinc de estos ácidos carboxílicos, la velocidad de reacción es aproximadamente dos veces y
15 media mayor que la que se produce en la utilización de ácidos carboxílicos equiparables no ramificados según el procedimiento antes dicho.

20 Para el desarrollo de la reacción se utilizan adecuadamente las instalaciones usuales para reacciones gas/líquido, tales como caldera de agitación, torres con cuerpos de relleno, columnas de platos de campana, reactores de circulación, aparatos con piezas rotativas, torres de pulverización.

25 Con el procedimiento según el invento no se pudo comprobar, incluso después de un trabajo de 100 horas, ningún descenso del rendimiento de catalizador y el rendimiento espacio-tiempo, referido al volumen de la fase líquida queda, al utilizar ácidos carboxílicos de cadena lineal con más de 300 g/litro hora, y al utilizar ácidos monocarboxílicos alifáticos ramificados en posición
30 alfa, con hasta 800 g/litro hora, por encima del de los



procedimientos conocidos. Estos rendimientos espacio-tiempo se logran sin utilización de presiones que pasan dentro del campo de peligro de explosión (aproximadamente 1,3 at. absolutas). De esta manera es posible trabajar en aparatos sencillos sin disposiciones de seguridad, y no es necesario
5 agregar sustancias inertes para reducir el peligro de explosión. Además resultan superfluos todo proceso de lavado, cristalización y filtración y el catalizador, en contraposición con el procedimiento de fase gaseosa, es continuamente renovado, con lo que se impiden interrupciones de trabajo.
10 También es superflua una evaporación previa del ácido carbónico y se puede derivar de forma sencilla el calor de reacción.

Una nueva ventaja del procedimiento según el invento, que aparece evidente especialmente en la preparación del
15 ester vinílico de mezclas, es la posibilidad de lograr una casi completa reacción de los ácidos. De esta manera desaparecen los problemas, que de otra manera aparecen en tales casos, para la separación del ácido en exceso de la mezcla
20 de ésteres, la cual, a causa de la muy estrecha proximidad de los puntos de ebullición, es generalmente posible únicamente por neutralización del ácido con grandes pérdidas.

Los ésteres vinílicos según el invento son líquidos claros como el agua, fácilmente movibles o sustancias del tipo de ceras, que pueden ser polimerizados sin especiales
25 dificultades y que son interesantes especialmente como componentes para la copolimerización con otros compuestos de vinilo.



Ejemplo 1:

Se utiliza un tubo de vidrio cerrado por fusión por un lado, con un diámetro de 30 mm. y una longitud de 450
5 mm. con un arrollamiento de calentamiento, un tubo de entrada de gas hasta la proximidad del fondo, un termómetro de contacto y un tubo de salida de gas. El espacio anular entre el tubo de entrada de gas y el de reacción está relleno con anillos Raschig (6 mm. de diámetro) y con 150 ml de una
10 mezcla de 80% de laurato de zinc y 20% de ácido láurico, correspondiente a 15,8% de óxido de zinc. Se hacen pasar, a través de la fase líquida calentada a 220°C, durante 10 horas, 130-150 litros medidos a aproximadamente 20°C, de acetileno saturado con agua. Simultáneamente se añaden 50
15 g. por hora de ácido láurico por el tubo de entrada de gas en la cámara de reacción. De la mezcla de gases que se saca se separan los componentes condensables en un separador refrigerado por aire, de forma de U, relleno con anillos Raschig. Como condensado se obtienen por hora 46 g.
20 de laurato de vinilo y 8 g. de ácido láurico, lo que corresponde a un rendimiento espacio-tiempo, referido a la fase líquida, de 306 g/litro hora y un rendimiento, referido al ácido láurico, del 98% del teórico.

Ejemplo 2:

25 Se trabaja como en el ejemplo 1, pero la fase líquida consiste en laurato de zinc fundido, correspondiente al 20,3% de óxido de zinc. Después de una duración de la prueba de 100 horas no se puede comprobar ningún descenso en el rendimiento.
30



El balance da como media 41,7 g./hora de laurato de vinilo con una entrada de 50,1 g/hora de ácido láurico y 155 litros/hora de acetileno; se recuperan 12,4 g/hora de ácido láurico. Rendimiento: 98% del teórico referido al ácido láurico.

5

Si se trabaja por contra bajo las mismas condiciones con acetileno seco, es decir, en ausencia de agua, la fase líquida se enriquece por hora, en 20 g. aproximadamente, con productos de alto punto de ebullición y la velocidad de reacción desciende claramente después de algunas horas.

10

Ejemplo 3:

Se trabaja como en el ejemplo 1, pero la fase líquida consiste en 75% de laurato de zinc y 25% de aceite de parafina. La adición de ácido supone por hora 44,5 g y se obtienen por hora 36,1 g. de laurato de vinilo y 12,1 g. de ácido láurico. Esto corresponde a un rendimiento del 98,7%.

15

Ejemplo 4:

De la misma manera que en el ejemplo 1, se hacen reaccionar los siguientes ácidos, consistiendo la fase líquida cada vez en las sales de zinc puras. Los resultados se representan en la siguiente tabla:

20

25

	<u>% de óxido de zinc, referido al ácido</u>	<u>g/ de ester puro</u>	<u>rendimiento espacio-tiempo g/l.hora.</u>
Acido dietil-acético	35	18	120
Acido cáprico	23,5	33,5	223
Acido mirístico	17,5	47,5	317



64

Ejemplo 5:

Se trabaja como en el ejemplo 1, pero se utiliza como fase líquida laurato de cadmio en lugar de laurato de zinc. Con una adición de 50 g/h. de ácido láurico se obtiene 40 g/hora de laurato de vinilo.

Ejemplo 6:

En el aparato descrito en el ejemplo 1, se hacen pasar a través de una mezcla, calentada a 230°, de 60% de estearato de zinc y 40% de ácido esteárico (correspondiente al 7,8% de óxido de zinc), 200 litros por hora, medidos a 20°C, de acetileno saturado con agua, añadiéndose gota a gota simultáneamente 35 g/hora de ácido esteárico. Se obtienen por hora 28,5 g de estearato de vinilo en forma de un ester bruto al 80% aproximadamente. El rendimiento espacio-tiempo supone 190 g/l. hora.

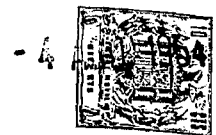
Ejemplo 7:

El aparato utilizado se corresponde con el del ejemplo 1, pero con posibilidades adicionales de adición y retirada en la cabeza y fondo del recipiente de reacción.

La fase líquida, consistente en estearato de zinc fundido es recambiada aproximadamente una vez por hora, por retirada en el pie de la torre y correspondiente adición en la cabeza de la misma. Se introduce por debajo acetileno. El ácido esteárico a reaccionar, 30 g/hora, entra gota a gota por arriba. De la fase líquida retirada se obtiene por destilación en vacío el ester con una parte del ácido no reaccionado.

Resultados: Se obtuvieron 25 g./hora de estearato de

32731



vinilo, 6,5 g./hora de ácido esteárico, rendimiento 97,3%.

Ejemplo 8:

5 Se trabaja bajo condiciones como en el ejemplo 1, pero con una fase líquida consistente en 70% de laurato de zinc, 10% de ácido láurico y 20% de parafina. Se obtienen 42 g. de laurato de vinilo por hora.

Ejemplo 9:

10 Se trabaja como en el ejemplo 7. La fase líquida consiste sin embargo en 80% de araquinato de zinc y 20% de ácido aráquico. Se forman 21 g. de araquinato de vinilo por hora.

Ejemplo 10:

15 Se trabaja bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero se introducen, en lugar de ácido láurico puro, 45 g. por hora de una mezcla de ácido cáprico (30%) y ácido láurico (70%). Se obtienen 45 g. de la correspondiente mezcla de ésteres vinílicos y 2 g. de ácido no reacionado.

Ejemplo 11:

25 Se utiliza un tubo de vidrio cerrado por fusión por un lado con un ancho interior de 31 mm. y 600 mm. de longitud con arrollamiento de calentamiento, tubo de entrada de gas hasta la proximidad del fondo, termómetro de contacto y tubo de salida de gas. El espacio anular entre el tubo de entrada de gas y el tubo de reacción está relleno con anillos Raschig (4 mm. de diámetro) y con 200 ml. de la sal de zinc del ácido conocido con la de-



signación comercial "ácido versático 911" correspondiente al 23,7% de óxido de zinc. Se hacen pasar por hora 120 litros de acetileno a través de la fase líquida calentada a 220°C, y simultáneamente se introducen, también a través del tubo de entrada de gas, 163 g. de "ácido versático 911". La presión en el aparato es de 920 torr. A partir de la mezcla gaseosa que se retira se separan en un separador refrigerado por aire de forma de U, relleno con anillos Raschig, los componentes condensables. Como condensado se obtienen por hora 166 g. de ester vinílico y 18 g. de "ácido versático". Esto corresponde a un rendimiento espacio-tiempo, referido al volumen de la fase líquida, de 830 g/litro hora, un rendimiento de 99,4%, referido al ácido reaccionado, y a un grado de transformación de ácido del 89%.

Ejemplo 12:

Se trabaja como en el ejemplo 11, pero la fase líquida consiste en 20% de "ácido versático 911" y 80% de la sal de zinc de este ácido, correspondiente al 18,3% de óxido de zinc. El caudal de ácido es de 65 g/hora, y la presión en el aparato de 750 torr. Como condensado se obtienen por hora 73 g. de ester vinílico y 1 g. de ácido. Esto corresponde a un rendimiento espacio-tiempo, referido al volumen de la fase líquida, de 365 g/l hora, un grado de transformación de ácido del 98,5% y un rendimiento de 99%, referido al ácido reaccionado.

Ejemplo 13:

Se trabaja en el aparato según el ejemplo 11. La fase líquida, a saber, 200 ml., consiste en 20% de "áci-



do versático 1519", es decir una mezcla de ácidos carboxí-
licos terciarios con 15, 16, 17, 18 y 19 átomos de C, y en
80% de la sal de zinc de este ácido, correspondiente al
11,75% de óxido de zinc. La presión en el aparato es de
5 740 torr, la temperatura en la fase líquida 230°C, el cau-
dal de acetileno de 410 l/hora y la adición de "ácido ver-
sático 1519" de 66 g./hora. Como condensado se obtienen por
hora 68 g. de ester vinílico y 4 g. de ácido no reacciona-
do, lo que corresponde a un rendimiento espacio-tiempo, re-
10 ferido al volumen de la fase líquida de 340 g/l. hora, un
grado de transformación de ácido del 94% y un rendimiento
del 97,2%, referido al ácido reaccionado.

Ejemplo 14:

15 Se trabaja en el aparato según el ejemplo 11. La fa-
se líquida, a saber, 200 ml., consiste en 20% de ácido
alfa-etilbutírico y en 80% de la sal de zinc del ácido
alfa-etilbutírico, correspondiente al 26,65% de óxido de
zinc. Se hacen pasar por hora 47 litros de acetileno y 66
20 g. de ácido alfa-etilbutírico a través de la fase líquida
calentada a 220°C. Como condensado se obtienen 27 g. de
ester vinílico de ácido alfa-etilbutírico y 41 g. de áci-
do alfa-etilbutírico. Esto corresponde a un rendimiento es-
pacio-tiempo, referido al volumen de la fase líquida, de
25 135 g/l hora, un grado de transformación de ácido del 39%,
y un rendimiento del 88,2%, referido al ácido reaccionado.

Ejemplo 15:

30 Se trabaja en el aparato según el ejemplo 11. La fa-
se líquida, a saber 200 ml., consiste en 20% de ácido alfa-



etilcaproico y en 80% de etilcaproato de zinc, correspondiente al 21,7% de óxido de zinc. Se hacen pasar por hora 40 litros de acetileno y 50 g. de ácido etilcaproico a través de la fase líquida calentada a 220°C. Como condensado precipitan 50 g. del ester vinílico del ácido etilcaproico y 23 g. del ácido etilcaproico. Esto corresponde a un rendimiento espacio-tiempo, referido al volumen de la fase líquida, de 150 g/l hora. un grado de transformación de ácido del 54% y un rendimiento del 94% referido al ácido reaccionado.

Ejemplo 16:

Se trabaja en el aparato según el ejemplo 11. La fase líquida a saber 200 ml., consiste en 20% de ácido alfa-fenilbutírico y el 80% de la sal de zinc de este ácido. Se hacen pasar por hora 72 g. de ácido alfa-fenilbutírico y 150 l. de acetileno a través de la fase fluida calentada a 220°C. Como condensado precipitan por hora 81 g. de ester vinílico de ácido alfa-fenilbutírico y 9 g. de ácido alfa-fenilbutírico.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 5 de Agosto de 1963, bajo el nº 35.033 (IVb/12) y 9 de Marzo de 1964, bajo el nº W 36351 IV b/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-



sentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1ª. - Un procedimiento para la preparación continua de ésteres vinílicos a partir de acetileno y ácidos carboxílicos con pesos moleculares mayores que 100, en fase líquida, en presencia de sales de zinc o de cadmio a temperatura elevada, caracterizado por que la fase líquida contiene al menos 6% de óxido de zinc o de cadmio, referido al ácido libre y combinado como sal, que se encuentra en la fase líquida, y por que la reacción se efectúa, con la utilización de 10 ácidos carboxílicos de cadena lineal en presencia de pequeñas cantidades de agua, y con la de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados ramificados en posición alfa, en ausencia de agua.

15 2ª. - Un procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por que el ester vinílico formado se separa de la cámara de reacción en forma de vapor por medio de un exceso de acetileno.

20 3ª. - Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque el ester vinílico formado es separado de la mezcla de reacción y el residuo es devuelto a la zona de reacción.

25 4ª. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que como ácidos carboxílicos se emplean mezclas de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, ramificados en posición alfa, y como líquido-catalizador sus sales de zinc.

302791



52. - Un procedimiento para la preparación continua de ésteres vinílicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 11.11.1964

P. A.

Ministro de Agricultura
Por Poder
[Handwritten signature]

DG/

- 15 -

302734