



324324

ABR. 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 17 de Marzo de 1.966, con el Nº 324.324

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de S.A. ARGUS CHEMICAL N.V., entidad belga, establecida en 33, Rue d'Anderlecht, Drogenbos, Bélgica, por:

"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA EPOXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS NO SATURADOS"

-----  
Esta solicitud es una continuación en parte, de la solicitud serie nº 440.856, presentada el 18 de Marzo de 1965.

Este invento, se refiere a un procedimiento para preparar compuestos orgánicos epoxídicos, tales como ésteres grasos y aceites grasos, y más particularmente, a un procedimiento para preparar ésteres y aceites grasos epoxídicos por oxidación, utilizando perácidos orgánicos y al aparato especialmente diseñado para llevar a cabo este procedimiento.

Los ésteres y aceites grasos epoxídicos, se utilizan actualmente mucho como plastificantes en la industria de

324324

10



resinas sintéticas, particularmente, para las resinas de -  
poli(cloruro de vinilo). Estos esteres y aceites epoxídi -  
cos, han encontrado buena acogida, no solo a causa de su -  
actividad plastificante, sino porque la combinan con una -  
5 cierta efectividad estabilizante. Además, se utilizan fá -  
cilmente y son relativamente baratos.

Se han descrito un número de procedimientos para  
la epoxidación de compuestos orgánicos no saturados. Varios  
de estos procedimientos anteriores, se encuentran resumidos  
10 en la patente de los E.U.A. nº 2.977.374 de Phillips and  
Starcher, patentada en 28 de Marzo, 1.961. Sin embargo, los  
procedimientos anteriores, reseñados por esta patente, son  
procedimientos generales de epoxidación y no son fácilmen -  
te aplicables a los aceites grasos por varias razones. El  
15 procedimiento de Darzens, Organic Reactions, volumen 5, pá  
gina 413 a 439, no es satisfactorio porque da sólo pequeños  
rendimientos con reacciones secundarias indeseables. Pummer  
rer y Reindel, ber. 66B 335-9 (1.933), describen un camino  
partiendo de butadieno y ácido perbenzoico, el cual es ex -  
20 tremadamente limitado en alcances y emplea una fuente de  
oxígeno más cara.

Phillips y Starcher indican además, que los pro -  
cedimientos anteriores se llevaron a cabo usualmente, en  
forma discontinua a la presión atmosférica, con control del  
25 grado de epoxidación, requiriendo un cuidadoso control de -  
la reacción fuertemente exotérmica, por la velocidad a que  
se introdujo en el reactor el reaccionante perácido. Como -  
el epóxido así producido se dejó estar en la mezcla de re -  
acción, reteniéndose la carga total en el reactor hasta que  
30 se completó la reacción se produjo una exposición indebida



del compuesto etilénico en exceso respecto al perácido -  
utilizable, a temperaturas superiores a la temperatura -  
normal de almacenaje, lo que provocó la descomposición,  
tiempos de reacción excesivamente largos y semejantes.

5                   Phillips y Starcher, según esto, desarrollan un  
procedimiento para la epoxidación que requiere introducir  
un compuesto no saturado etilénico y ácido peracético, en  
una zona alargada de reacción en condiciones controladas  
de forma crítica, teniendo en cuenta el grado de mezcla -  
10 de los reaccionantes, la presión del tratamiento, el tiem  
po de estancia de la mezcla de reacción y la longitud y el  
diámetro más pequeño o área de la sección transversal de la  
zona de reacción alargada. La reacción de epoxidación se -  
lleva a cabo a una temperatura de 0 a 150°C aproximadamen-  
15 te, con un tiempo de estancia máximo no superior a 45 mi  
nutos, a una presión suficiente para mantener la mezcla de  
reacción en la fase líquida.

La zona alargada de reacción tiene una forma tu  
bular uniforme con un cierto diámetro de la sección trans-  
20 versal y longitud especificados. Esta zona alargada de re  
acción, se define en términos de longitud, y la expresión  
 $\sqrt{4k/\pi r}$ , en donde K es el área de la figura obtenida por  
una vista perpendicular de la sección transversal, tomada  
en un punto de la zona alargada de reacción, que represen-  
25 ta el área más pequeña de la sección transversal. La expre  
sión  $\sqrt{4K/\pi r}$ , debe estar entre 1,27 a 12,7 cm., y la lon  
gitud es de 100 a 10.000 veces este valor. Pueden emplear-  
se una pluralidad de tales zonas, en serie o en paralelo.

Ya que la reacción se lleva a cabo en la fase lí  
30 quida, Phillips y Starcher reivindican que evitan la pér -

324324

13 ABR 1946



dida de compuestos altamente volátiles, tales como propileno, butadieno y semejantes, y el peligro de explosión, utilizando ácido peracético a temperaturas elevadas y que se obtienen rendimientos muy elevados en términos de porcentaje de ácido peracético utilizable empleado, en tiempos de reacción más bien cortos.

Con el fin de evitar la retención del epóxido - en la mezcla de reacción más que tratar de separarlo mientras se forma, Phillips y Starcher encuentran otras dificultades. Hacen uso de tubo de diámetro muy pequeño, mostrado en los ejemplos del trabajo, de 0,31 a 1,27 cm. de diámetro, de una considerable longitud en relación al diámetro con las dificultades de tratamiento consiguientes desde el punto de vista de un grado de producción elevado. Al mismo tiempo, añaden inicialmente, todo el ácido peracético con los peligros que ésto entraña.

Además, el procedimiento es menos eficiente. A causa de la incapacidad para volver a hacer circular el perácido o el compuesto etilénico sin reaccionar, o ambos, no se pueden eliminar las imperfecciones en la mezcla original por tal mezcla, como ocurriría normalmente en un procedimiento discontinuo. El resultado es una pérdida de eficacia y un rendimiento total más bajo, excepto en el caso de condiciones controladas muy cuidadosamente.

A causa de las pequeñas dimensiones de la tubería, la reacción es lenta y el caudal por ello, es más bien bajo, de forma que el flujo a través de las tuberías tiene régimen laminar. Esto impide la turbulencia, lo cual es conveniente para asegurar una buena mezcla y una reacción uniforme. Esto, por tanto, limita el procedimiento a mate-



riales de un grado elevado de epoxidación suficientemente elevado para dar un buen rendimiento para los caudales bajos que permite el procedimiento.

Además, hay una gran susceptibilidad para el tapo  
5 namiento de los conductos en donde los productos etilénicos de reacción o los materiales de partida, se someten a la polimerización.

Otro problema, dejando sin resolver por el procedimiento de Phillips y Starcher, es la separación del pro  
10 ducto epoxidado de la mezcla de reacción. Esta contiene, no solo el material de partida sin reaccionar, sino una proporción de ácido carboxílico estequiométricamente equivalente a la cantidad de perácido consumido en la epoxidación. Este material no se separa fácilmente. Es también importante  
15 te en la mayor parte de los procedimientos comerciales, utilizar los subproductos, y esto significa que debe recuperarse el ácido carboxílico de la mezcla de reacción en una forma comercialmente útil, pero este aspecto, no se trata tampoco por Phillips y Starcher.

Según el invento, se crean el procedimiento y  
20 aparato necesarios, especialmente diseñados para la epoxidación de esteres y aceites grasos no saturados, pero que pueden usarse para la epoxidación de otros compuestos orgánicos no saturados, utilizando perácidos orgánicos, tales  
25 como ácido peracético, de forma que asegura un elevado rendimiento y que facilite la separación de la mezcla de reacción en el compuesto epoxidado, tal como el ester o aceite epoxidado y el ácido carboxílico más bajo como subproducto, tal como ácido acético.

30 Se comprenderá que el término "ester graso" in -

324324

15 A



cluye genericamente los aceites grasos, los cuales son mezclas de esteres glicéridos y por ello un subgénero de la amplia clase de los esteres grasos.

En el procedimiento del invento, que se adapta para una operación continua, el compuesto orgánico no saturado, tal como el ester o aceite graso, por ejemplo - aceite de soja, en una primera etapa de reacción se mezcla en forma continua con un perácido orgánico y se hace reaccionar, a una velocidad controlada, en una zona de reacción con mezcla por retorno en recipiente agitado, - desde la cual una parte de la mezcla de reacción puede - retirarse de forma continua, mientras que otra parte se hace circular de nuevo. La reacción exotérmica se mantiene bajo control (1), enfriando la zona de reacción con - mezcla de retorno en recipiente agitado, por ejemplo, utilizando en ella serpentines de enfriamiento o aplicando - enfriamiento externo si no se proveen medios de enfriamiento dentro de la zona de reacción y/o (2) volviendo a hacer circular a través de la zona de reacción con mezcla - por retorno, por lo menos una parte de los reaccionantes y/o (3) mezclando las nuevas materias primas reaccionantes y retirando la mezcla de reacción ajustándose sus proporciones y volumen como sea necesario. De esta forma, la temperatura de reacción se mantiene en el intervalo de 30 a 80°C aproximadamente, a la cual no es excesivamente rápida. La reacción alcanza una conversión del 30% al 90% aproximadamente en esta etapa.

Después de llegar del 30 al 90% aproximadamente, la velocidad de reacción desciende marcadamente, y se hace necesario compensar esto parando el mezclado por retroceso,



lo que hace más lenta la reacción, con el fin de alcanzar una reacción total. Según esto, la mezcla de reacción se transfiere a continuación a una zona de reacción alargada de paso o sin recirculación aplicando al mismo tiempo enfriamiento externo para mantener el control de la temperatura en el caso de esteres grasos en el intervalo de 30°C a 80°C aproximadamente. El mezclar con materias primas reaccionantes adicionales, no es inconveniente en esta zona y puede, en efecto, ser conveniente para mejor alcanzar una reacción completa. Sin embargo, es usualmente práctico mezclar todo el perácido requerido estequiométricamente para efectuar la completa epoxidación en la zona de reacción en la primera etapa. En esta etapa, la reacción se completa hasta un 70 a un 100%.

Si la mezcla de reacción anterior no ha reaccionado en un 100%, se mantiene durante un tiempo suficiente hasta completar la reacción. En esta etapa no se requiere enfriamiento externo y un reactor de zona de residencia o estancia, será usualmente suficiente. Esta etapa de la reacción, puede omitirse si la reacción se completa en la zona de reacción de paso.

Después de esto, los productos de reacción epoxidados se separan del subproducto, el ácido orgánico derivado del perácido reaccionante y el ácido orgánico se recupera también.

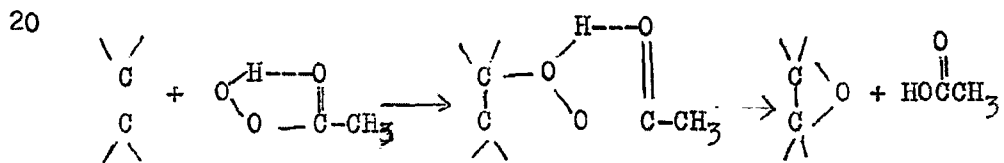
En una variación preferida del presente procedimiento aplicado a los ésteres grasos, el agente perácido de epoxidación se añade al éster graso en una o más proporciones en incrementos, empleándose dos zonas de reacción por recirculación con mezcla de retorno en serie, separán-

324324

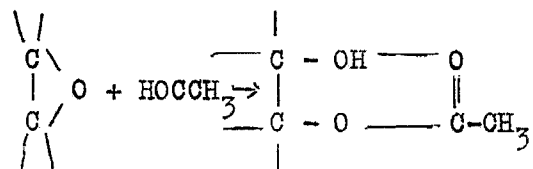


dose la mezcla de reacción de forma continua desde la prime-  
 ra zona de recirculación con mezcla de retorno, pasándose di-  
 rectamente a la segunda zona de recirculación en donde se mez-  
 cla con una nueva cantidad del perácido requerido, para con-  
 seguir el grado de epoxidación final deseado del aceite graso.  
 Esta segunda zona de reacción también está prevista para una  
 recirculación continua si no se han previsto en ella medios  
 de enfriamiento, tal como serpentines de enfriamiento y la se-  
 paración controlada de una parte de la mezcla de reacción. A  
 continuación, la mezcla de reacción pasa a través de las zo-  
 nas alargadas de reacción de paso o sin recirculación en don-  
 de puede mezclarse con nuevas cantidades de perácido, si se  
 desea, y si es necesario se mantiene finalmente en una zona  
 de reacción de residencia o estancia hasta que se completa  
 la reacción.

Cuando se usa ácido peracético para la epoxida-  
 ción de compuestos orgánicos no saturados, el ácido peracé-  
 tico oxida el doble enlace defínico para formar el correspon-  
 diente epóxido y ácido acético, como sigue:



Sin embargo, el ácido acético formado, como se in-  
 dica anteriormente, puede descomponer el epóxido para formar  
 el ester del ácido hidroxí acético como sigue:



Según esto, cuando los perácidos usados en la epo-



xidación de compuestos orgánicos no saturados, se convier-  
ten en ácidos que pueden degradar los epóxidos, por ejem-  
plo, el ácido peracético se convierte en ácido acético,  
el procedimiento del invento puede modificarse ventajosa-  
5 mente introduciendo en la zona de reacción con mezcla de  
retorno, solo una parte del perácido estequiometricamente  
requerido para epoxidar el compuesto orgánico y pasar la  
mezcla epoxidada de la zona de mezcla de retorno dentro -  
de una zona de evaporación, antes de pasar a la zona de -  
10 reacción de paso. El resto del perácido estequiometrica -  
mente requerido para epoxidar el compuesto orgánico, se  
añade a la mezcla de reacción después de la etapa de eva-  
poración, o antes o en la zona de reacción transversal.  
Dicha zona de evaporación, concentra los reaccionantes que  
15 fluyen hacia la zona de reacción de paso, aumentando así  
apreciablemente el grado de reacción en la zona de reac-  
ción de paso, y permitiendo separar la mayor parte del sub  
producto ácido perjudicial de la mezcla de reacción antes  
de que entre en la zona de reacción de paso. Además, debi-  
20 do al uso en la zona de reacción de mezcla de retorno, de  
solo una parte del perácido estequiometricamente requerido  
para epoxidar el compuesto orgánico, el compuesto orgánico  
está presente en exceso en la zona de reacción con mezcla  
por retorno, lo que evita una degradación innecesaria del  
25 perácido. Según esto, cualquier reacción del epóxido pro-  
ducido en la zona de reacción con mezcla de retorno, con  
tal ácido, es mínima, lo que da por resultado un producto  
más elevado en índice de epoxi.

La evaporación se efectúa preferiblemente, pa-  
30 sando la mezcla de reacción epoxidada, desde la zona o zo-

324324



nas de reacción con mezcla por retorno en forma de pelí -  
cula fina, sobre una superficie calentada a una temperatu -  
ra, a la cual, el ácido y el disolvente, si se usa, se se -  
paran por ebullición a la presión aplicada, así como con -  
5 centrar los reaccionantes y separar la mayor parte del -  
ácido de la misma.

Como una nueva característica, el invento crea -  
una zona de reacción de recirculación con mezcla de retor -  
no, compuesta de una zona de enfriamiento para el control  
10 de la temperatura y una zona de estancia o residencia opcio -  
nal, que asegura un tiempo de estancia suficiente para con -  
seguir una reacción del 30 al 90% aproximadamente, que con -  
suma substancialmente, todo el agente perácido de epoxida -  
ción, antes de llevar la mezcla de reacción a la próxima  
15 etapa. La zona es de suficiente volumen para permitir el -  
tiempo de estancia necesario sin disminuir la velocidad de  
producción o sin requerir una zona de reacción excesivamen -  
te larga, así como también un mezclado apropiado para corre -  
gir cualquier imperfección en la proporción de los reaccio -  
20 nantes en el mezclado inicial de los mismos. Una reacción  
de 30°C a 80°C aproximadamente, requiere de dos minutos a  
dos horas para alcanzar este grado de reacción.

La segunda etapa o zona de reacción de paso, tra -  
ta con una mezcla de reacción que se hace reaccionar más -  
25 lentamente, requiriéndose más tiempo en esta etapa. Aquí,  
la reacción alcanza del 65 a preferiblemente de 90 a 98%,  
según los reaccionantes. Por ésto, en el caso de esterres -  
grasos se requieren usualmente de media hora a dos horas.  
Sin embargo, si se emplea una zona de evaporación antes de  
30 la zona de reacción de paso y se añade perácido adicional



durante el mismo o menos tiempo de estancia, la reacción alcanza preferiblemente hasta un 65% a 98%. Así, en la mayor parte de los casos en que se emplea una zona de evaporación antes de la zona de reacción de paso, el grado de reacción en la zona de reacción de paso, aumenta marcadamente. El enfriamiento es requerido aún para mantener una temperatura inferior a 80°C.

Las etapas finales para completar la reacción en un 90 a un 100%, que se producen usualmente en la zona de reacción de residencia o estancia pueden ser realmente muy lentas. Sin embargo, en esta etapa el enfriamiento no es necesario y la mezcla de reacción puede dejarse reaccionar simplemente a su propia velocidad y temperatura. En esta última etapa, en el caso de esteres grasos, pueden ser necesarias de dos a cuatro horas o aún más, para alcanzar una reacción de 95% a 100% a 30 a 80°C.

El tiempo de tratamiento y los parámetros de conversión descritos anteriormente, seguidos especialmente para la aplicación preferida del procedimiento a esteres grasos no saturados, puede resumirse como sigue:

324324



T A B L A I

	<u>Intervalo total de conversión</u>	<u>Intervalo preferido de conversión.</u>	<u>Intervalo total de tiempo de estancia</u>	<u>Intervalo preferido de tiempo de estancia</u>
Zona de reactor con mezcla por-retorno (cuando se usa solo una etapa)	30-90%	60-90%	10 mins. -2 horas	20 mins. -1 1/2 hrs.
Zona de reactor con mezcla por -retorno etpa nº 1	30-80%	60-75%	5 mins. -60 mins.	10 mins. -40 mins.
Zona de reactor - con mezcla por re-torno. Etapa nº 2	60-90%	75-90%	5 mins. -60 mins.	10 mins. -40 mins.
Zona de reacción de paso (reactor de flujo obstaculizado)	65-100%	90-98%	30 mins. -2 mins.	45 mins. -1 1/2 hrs.
Zona de reactor - con mezcla por re-torno (cuando se emplea zona de evapora <u>ción</u> )	30-70%	50-65%	5 mins. -1 1/2 hs.	10 mins. -1 hr.
Zona de reacción de paso (cuando se emplea zona de evaporación)	65-100%	95-98%	20 mins. -2 hrs.	30 mins. -1 1/2 hr.
Zona de reacción con tiempo de es-tancia	90-100%	95-100%	1/2 hr. -10 hrs.	2-4 hrs.

Una nueva característica del procedimiento y los aparatos del invento, proporcionan una técnica especial para la separación de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción epoxidada completa, se lleva a cabo en una película fina sobre una superficie calentada a una temperatura, a la cual, el medio disolvente y los componentes inferiores del ácido carboxílico se separan por ebullición a la presión aplicada. Puede aplicarse -



presión reducida para disminuir esta temperatura pero se -  
utiliza preferiblemente el menor tiempo de contacto y la -  
temperatura más elevada posible a fin de conseguir una sú -  
bita evaporación de los componentes de bajo punto de ebulli -  
5 ción.

Puede haber dos de tales zonas de evaporación y -  
para asegurar la completa separación del componente ácido de  
bajo punto de ebullición, puede añadirse agua a la mezcla de  
reacción desde la primera zona de evaporación, diluyendo los  
10 componentes de punto de ebullición elevado y ayudando así a  
quitar el ácido inferior por el incremento de la relación -  
molar de los componentes volátiles. Cualquier líquido o di -  
solvente de bajo punto de ebullición, compatible con la mez -  
cla de reacción puede usarse en lugar de agua. La acetona es  
15 un disolvente orgánico preferido. Otros disolventes orgáni -  
cos que pueden usarse, incluyen cloroformo, tetracloruro de  
carbono, tricloroetileno, metil etil cetona y acetato de eti -  
lo.

Por esta técnica puede recuperarse directamente un  
20 ácido inferior bastante puro, que corresponde al perácido.  
Un disolvente orgánico diluyente habrá de separarse del áci -  
do en una segunda etapa de recuperación. El aceite epoxidado  
que se obtiene, está substancialmente libre de componentes -  
de bajo punto de ebullición, tales como agua y ácido inferior,  
25 y puede usarse sin una nueva purificación como, por ejemplo,  
un plastificante o estabilizante para las resinas de poli  
(cloruro de vinilo).

El aparato según el invento, combina un reactor de  
recirculación mezclador de recipiente mezclador con mezcla -  
30 por retorno, medios para suministrar al reactor el componen -

324324

13 APR 1966

te orgánico reaccionante, tal como ester ácido no saturado,  
y perácido reaccionante en proporciones medidas, medios -  
asociados con él para enfriar la mezcla de reacción, medios  
para retirar del reactor la mezcla de reacción epoxidada,  
5 si se desea, a un reactor opcional de segunda etapa, equi-  
pado de forma similar, si se desea, un evaporador del tipo  
de destilador de película ayudado mecánicamente, para la -  
separación del ácido y los otros componentes de bajo punto  
de ebullición, un reactor de paso o sin recirculación, tal  
10 como un reactor de flujo obstaculizado, dispuesto si se de-  
sea, en una serie de reactores con flujo obstaculizado para  
conseguir el tiempo necesario de reacción, medios asociados  
con él para enfriar la mezcla de reacción, un reactor de -  
permanencia, si es necesario para completar la reacción un  
15 evaporador de tipo de destilador de película ayudado meca -  
nicamente para separar los componentes de bajo punto de ebu-  
llición, combinado, si se desea, con una pluralidad de ta -  
les evaporadores en serie para asegurar la completa separa-  
ción de tales componentes y medios para recoger separadamen-  
20 te el compuesto orgánico epoxidado purificado, tal como el  
ester graso epoxidado y los componentes de bajo punto de -  
ebullición.

El procedimiento y el aparato del invento, como  
se aplica en forma ilustrativa para formar los esteres de áci-  
25 do no saturado, se ilustran en los dibujos en los cuales:

La figura 1 representa un diagrama de flujo que  
muestra las etapas combinadas de una realización del proce-  
dimiento.

La figura 2, muestra esquemáticamente una reali-  
30 zación del aparato para llevar a cabo las etapas combinadas

324324

16 ABR



del procedimiento, mostradas en el diagrama de flujo de la figura 1.

La figura 3, es un diagrama de flujo que representa otra realización del procedimiento, modificado para insertar una etapa de evaporación antes de la zona de paso de reacción, para separar el ácido y el disolvente de la mezcla de reacción.

La figura 4, muestra esquemáticamente una parte de una realización del aparato de la figura 2, modificado para llevar a cabo la etapa adicional del proceso de evaporación mostrado en el diagrama de flujo de la figura 3.

El diagrama de flujo de la figura 1, y el aparato de la figura 2, están relacionados y por ello se describirán conjuntamente.

La sección A de suministro de reaccionantes del aparato de la figura 2, suministra un éster graso no saturado, tal como aceite de soja, a la bomba dosificadora 103, que alimenta el aceite a través del conducto 147 a una primera zona 150 de recirculación con mezcla por retroceso.

La sección A del aparato de la figura 2, también suministra el reaccionante perácido a la bomba dosificadora 100, que bombea el perácido a través del conducto 140 hacia la zona 150 de reacción por recirculación.

Usualmente, el total del perácido necesario para la epoxidación se introduce a través del conducto 140; sin embargo, si se desea, puede reservarse una porción menor y mezclarla en la zona 160 de reacción de la etapa segunda, bien por el conducto 141 o en la zona de reacción de paso por el conducto 142.



La sección B del aparato, incluye dos zonas 150, 160 de reacción por recirculación con mezcla por retroceso en serie, con el equipo correspondiente. La primera zona - 150 de reacción, se compone de un conducto 151 que va desde el fondo de un reactor 110 de recipiente agitado y un segundo conducto 152 que va a la parte superior del reactor 110. La bomba 111 de recirculación lleva los reaccionantes al conducto 151 desde los conductos 140, 147 y asegura una circulación continua de la mezcla de reacción alrededor del conducto 151, 153, 152, de ciclo cerrado por el reactor 110. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, se encuentra en el conducto 153, un refrigerante 112, para mantener la temperatura de reacción dentro del intervalo deseado, usualmente de 30 a 80°C.

El reactor 110 asegura un tiempo de estancia considerable de la mezcla de reacción, directamente después de que los reaccionantes de los conductos 140, 147 se han mezclado por el conducto 151 y enfriado a continuación y también proporciona una dosificación más uniforme de los mismos, en el caso de cualquier variación en la alimentación de los reaccionantes de los conductos 140, 147.

La dirección del curso de la mezcla de reacción alrededor de la zona de reacción, se muestra por las flechas. El perácido y el aceite graso no saturado, se mezclan en el conducto 151 y pasan hacia abajo a la bomba 111, donde pasan por el conducto 153 al refrigerante 112 y de aquí, por el conducto 152, al reactor 110. Una parte de la mezcla de reacción del reactor 110, sale de forma continua del fondo, para recircular alrededor de la zona por los conductos 151, 153, 152, después de mezclarse con nuevo peráci-

324324

15 ABR 1966  
15 ABR 1966

do y aceite graso. Una proporción igual de la mezcla de -  
reacción se retira por el conducto 155 a una segunda zo -  
na 160 de reacción por recirculación con mezcla por retro  
ceso o retorno. Estas proporciones junto con el volumen de  
5 mezcla en el depósito 110, la velocidad de circulación, el  
enfriamiento introducido por el refrigerante 112, se ajus-  
tan para mantener una reacción que alcance del 30 al 80%  
en la zona, y una temperatura de reacción de 30 a 80° C.

El gasto de circulación, a través de la bomba 111,  
10 puede ajustarse para obtener una mezcla apropiada de los -  
reaccionantes y el grado deseado de enfriamiento.

La segunda zona de reacción 160 con mezcla por -  
retroceso, se compone del segundo reactor 113 de recipien-  
te agitado y un conducto 161, que conduce desde allí hacia  
15 abajo hasta la bomba 114 de recirculación, la cual bombea  
la mezcla de reacción a través del conducto 162 a un refri-  
gerador 115, retornándose la mezcla desde aquí por el con-  
ducto 163 al reactor 113.

Por debajo del reactor 113, hay un conducto 141  
20 de alimentación opcional para el reaccionante perácido,  
que lleva hasta el conducto 161.

Como en la primera zona de reacción con mezcla  
por retroceso, una parte de la mezcla de reacción se hace  
circular de nuevo a través de los conductos 161, 163, 162  
25 retirándose de forma continua desde el fondo del recipien-  
te 113, y una nueva porción se retira por el conducto 165  
que lleva a la segunda etapa de reacción, la sección C, la  
zona de reacción de paso sin recirculación.

En general, para un aceite graso no saturado,  
30 el tiempo de estancia total de la mezcla de reacción por

término medio, en la primera zona 150 de reacción con mezcla por retroceso, será de 5 a 60 minutos aproximadamente, preferiblemente media hora, y el tiempo de estancia total para la mezcla de reacción en la segunda zona de reacción con mezcla por retroceso, será también de 5 a 60 minutos, preferiblemente media hora.

Puede proveerse también al sistema de un refrigerador de gas de evacuación (no mostrado) para enfriar los gases evacuados de las distintas partes del sistema y se puede disponer un colector de condensado (no mostrado) para recibir el condensado procedente del refrigerador. Estos componentes, no son esenciales y pueden omitirse.

La sección C del aparato, comprende la zona de reacción de paso sin recirculación, a la cual el conducto 165 a la cual conduce el conducto desde la segunda zona 160 de reacción con mezcla por retorno de la sección B.

El conducto 165, conduce al recipiente 166 de reboso del reactor de la segunda etapa, que mantiene un suministro de reserva de la mezcla de reacción para esta zona, en el caso de variaciones en el flujo en el conducto hasta este punto. Del recipiente 166, un conducto 167 lleva a la bomba 168, que alimenta la mezcla de reacción a la zona por el conducto 170.

El reactor 185 de flujo obstaculizado, está formado por una pluralidad de tubos 186, diseñado de tal forma a fin de que proporcione una cantidad mínima de mezcla por retroceso o retorno entre los reaccionantes y el producto. El diámetro o sección transversal dependerá por ello de la capacidad de la instalación. El enfriamiento requerido a causa de la reacción exotérmica, puede obtenerse

324324

13 AB



utilizando cambiadores de calor 187 de conducto con doble pared, como se muestra, o por cambiadores de calor convencionales colocados de forma intermitente.

5 Los reactores de flujo obstaculizado están dimensionados para dar el tiempo de estancia deseado en esta zona de reacción del sistema. Este irá desde media hora a dos horas, para los aceites grasos, pero puede alcanzar hasta 5 horas si se desea, en el caso de una reacción lenta.

10 La temperatura de reacción en esta fase, estará en el intervalo de 30 a 80°C, mantenida por enfriamiento externo. Preferiblemente, la temperatura de reacción en el reactor de flujo obstaculizado es de 50 a 65°C.

15 Desde el refrigerador final en la zona C, un conducto 211, conduce a la parte superior del depósito de estancia 210.

20 En el fondo de cada sistema reactor 150, 160, 185 y 210, hay un conducto de descarga 189, 190, 191, 192 con una válvula de control 193, 194, 195, 196 para drenar los contenidos de los reactores durante el servicio de mantenimiento o emergencia.

25 El recipiente 210 de estancia, suministra el reactor de la cuarta sección del sistema, sección D. La capacidad del recipiente, es tal que suministra un tiempo de estancia necesario para completar la continuación en la mezcla de reacción, de las zonas previas. En el caso usual, el tiempo de estancia será de dos a cuatro horas, pero puede ser tan bajo como media hora y tan elevado como 10 horas, según la velocidad de reacción de los reaccionantes y el grado hasta el que la reacción ha sido completada en el momento en que la mezcla de reacción ha alcanzado esta etapa

30



pa. Se dispone un conducto 209 de alimentación opcional, para alimentar de ácido peracético adicional a esta etapa si se desea.

Desde el fondo del recipiente 210, un conducto  
5 213 conduce a la bomba 214, la cual bombea la mezcla de --  
reacción en el conducto 216 para pasarla a la próxima zona, la sección E del aparato.

La sección E. del aparato comprende el sistema para la recuperación del aceite epoxidado.

10 La mezcla de reacción que entra desde el depósito de estancia 210 por el conducto 216, está a una temperatura en el intervalo de 30 a 80°C. y preferiblemente de 50 a 65°C. una temperatura demasiado baja para separar los -  
componentes volátiles de bajo punto de ebullición, esto es,  
15 el disolvente si lo hay y el subproducto de ácido carboxílico, por ejemplo, como en el caso de la mezcla de ácido peracético referida previamente, y los disolventes del procedimiento de preparación del ácido peracético, tal como -  
acetona. Por consiguiente, el conducto 216 conduce a un -  
20 precalentador 217 de alimentación del evaporador que pone la mezcla de reacción a la temperatura algo inferior a la deseada para la evaporación de los componentes de bajo punto de ebullición, esto es, una temperatura en el intervalo de 60°C a 150° C aproximadamente. De aquí, el conducto 218  
25 lleva al evaporador 221 principal del tipo de destilador - de película auxiliado mecánicamente.

Los vapores de los componentes de bajo punto de ebullición retirados de los evaporadores por el conducto -  
223, se condensan y recogen en el depósito principal de condensado (no mostrado). En el caso de la epoxidación, como -  
30

324324

10 AB



se ilustró, estos componentes de bajo punto de ebullición consisten en primer lugar de ácido carboxílico como sub - producto y el disolvente que pueda estar presente, tal co -  
mo acetona. Estos se bombean a través de las bombas de -  
5 transferencia de condensado, a una instalación de recupe -  
ración de ácido/disolvente (no mostrado).

El producto de reacción de aceite graso apoxida - do, recuperado del evaporador principal 221, usualmente -  
contiene aún pequeñas cantidades de los componentes de más  
10 alto punto de ebullición de los componentes volátiles, tal  
como ácido carboxílico. Para separar las últimas trazas de  
tal ácido, se desvía por el conducto 228 al segundo evapo -  
rador 232 de tipo de película, auxiliado mecánicamente. Pa -  
ra aumentar la proporción de los componentes de bajo punto  
15 de ebullición en la mezcla de reacción, y facilitar la se -  
paración de los restantes componentes de bajo punto de ebu -  
llición, la mezcla de reacción puede mezclarse con un mate -  
rial inerte de bajo punto de ebullición, tal como agua o -  
disolvente orgánico, por el conducto 233.

20 Los vapores del evaporador secundario de pelícu -  
la 232, la mayor parte ácido acético y acetona en el ejem -  
plo ilustrado, se desvían por el conducto 234 a un segundo  
depósito de condensado de donde se bombea a través de una -  
segunda bomba de transferencia de condensado a la instala -  
25 ción de recuperación del ácido/disolvente (no mostrada).

En estas condiciones, el producto de reacción -  
epoxidado, está substancialmente libre de componentes de  
bajo punto de ebullición. Como la reacción es cuantitati -  
va, el material es substancialmente producto de reacción -  
30 epoxidado puro. Este material se pasa por el conducto 235

324324

10A



al depósito de producto epoxidado (no mostrado). Este producto, puede ser filtrado a través de filtros de segunda - filtración y enviado al depósito de almacenaje de producto acabado. En el caso improbable de que el producto epoxidado no se haya epoxidado cuantitativamente, puede disponerse de un conducto de retorno para reciclar el producto parcialmente epoxidado a través de toda o parte de la zona de reacción.

Los reactores 110, 113, 185, recipiente 210 y evaporadores 221 y 232, están todos conectados por el conducto 250 al refrigerador de gas de evacuación, para recuperar los materiales gaseosos liberados en cualquier etapa de la reacción.

En el diagrama de flujo de la figura 3, y la parte del aparato mostrado en la figura 4, que se relacionan, el procedimiento y el aparato están modificados por el empleo, en la zona de reacción con mezcla por retroceso, de solo una parte del perácido estequiométricamente requerido para epoxidar el compuesto orgánico, e insertando una fase de evaporación para separar el ácido libre antes de la zona de reacción de paso para facilitar el uso del perácido que en el curso de la reacción se convierte en ácido, e impedir así la degradación del epóxido requerido para epoxidar el compuesto orgánico. El perácido adicional estequiométricamente requerido, para epoxidar el compuesto orgánico, es por ello añadido a la mezcla de reacción en el conducto 182, después de la etapa de evaporación y antes de la zona 1 de reacción de paso. Un ejemplo de dicho perácido, es el ácido peracético, el cual se convierte en ácido acético. Además, el punto de alimentación del perácido opcional en

324324 10



el conducto 167, presente en la figura 2, se ha quitado de la figura 4. En todos los demás aspectos, el procedimiento y el aparato de las figuras 3 y 4, son los mismos que los de las figuras 1 y 2. El agente perácido de epoxidación, por ejemplo, el ácido peracético y el ester gra-  
5 so no saturado, que es el compuesto orgánico no saturado a epoxidar, se introducen en la primera zona de reacción de recirculación con mezcla por retorno 150, por los conductos 140 y 147 respectivamente, y después de esto, la -  
10 mezcla de reacción formada en la primera zona de reacción 150 de recirculación con mezcla por retorno, se introduce en la segunda zona 160 de reacción con mezcla por retorno, por el conducto 155, como se describió anteriormente con -  
respecto a las figuras 1 y 2. La mezcla de reacción que -  
15 viene de la segunda zona de reacción 160 con mezcla por retorno y del recipiente de rebose 166 del reactor de la segunda etapa por el conducto 167, está a una temperatura en el intervalo de 30 a 80°C. y preferiblemente de 50 a 65°C., una temperatura demasiado baja para separar los componen -  
20 tes de bajo punto de ebullición, tal como el ácido acético y el disolvente, tal como acetona. Según esto, la mezcla de reacción se bombea con la bomba 168 por el conducto 170 a un precalentador 172 de alimentación del evaporador que lleva la mezcla de reacción a una temperatura algo infe -  
25 rior a la deseada para la evaporación de los componentes de bajo punto de ebullición, esto es, una temperatura en el intervalo de 60° a 150°C. aproximadamente. De aquí, el conducto 176, la conduce a un evaporador 178 del tipo de destilador de película ayudado mecánicamente.

30 Los vapores de los componentes de bajo punto de



ebullición, que salen del evaporador por el conducto 180, se condensan y recogen en un tercer recipiente de condensado. Estos componentes de bajo punto de ebullición, constan en primer lugar de ácido acético y disolvente tal como acetona. Se bombean a través de las bombas de transferencia de condensado, a una instalación de recuperación de ácido/disolvente (no mostrada).

El producto de reacción del aceite graso epoxidado, recuperado del evaporador 178 junto con ácido peracético adicional requerido para la reacción, se introduce a continuación a través del conducto 182 al reactor 185 de flujo obstaculizado, y el procedimiento se continúa como en la figura 1, utilizando los mismos restantes aparatos que en la figura 2.

El procedimiento y el aparato del invento, son aplicables para la apoxidación de aceites grasos y esterés de ácidos grasos etilénicamente no saturados. Tales aceites y esterés, pueden tener uno o más grupos etilénicamente no saturados por molécula. Los aceites grasos, como es bien sabido, se componen corrientemente de distintas proporciones de glicéridos de ácidos grasos orgánicos, que incluyen lo mismo ácidos grasos saturados que no saturados, de los cuales solo los grupos no saturados presentes en ellos, se epoxidan por el procedimiento según el invento. Por tanto, el invento es aplicable a los ácidos grasos que contienen componentes de ester glicérido no saturado, incluyendo por ejemplo aceite de soja, aceite de semilla de algodón, sebos de vaca, sebo de carnero, aceites de pescado de varios tipos, tal como aceite de sáballo, aceite de bacalao, aceite de tiburón, aceite de esperma, aceite de

324324

16 ABR 1958



ballena, aceite de arenque, aceite de cacahuete, aceite de  
linaza, aceite de semilla de girasol, aceite de semilla de  
alazor, aceite de nuez de coco, aceite de palma, aceite de  
manteca de cerdo, aceite de perilla, aceite de pepita de -  
5 palma, aceite de adormidera, aceite de semilla de colza,  
aceite de semilla de sésamo, aceite de semilla de cáñamo,  
aceite de coco, aceite de bellota, aceite de semilla de al  
baricoque, aceite de fabuco, aceite de pepita de cereza, y  
aceite de maiz, así como también otros esteres de ácidos  
10 grasos no saturados y alcoholes monohidroxílicos y polihidroxílicos que pueden estar presentes en ellos, tal como es  
teres de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico,  
ácido ricinoleico, ácido crotónico, y ácido isoprotónico,  
con etilenglicol, etil alcohol, pentaeritrita, butil al -  
15 cokol, manita, sorbita, alcohol laúrico y alcohol estearí  
lico.

El procedimiento del invento es aplicable para -  
la epoxidación de cualquier compuesto etilénicamente no sa  
turado, esto es, un compuesto que tiene por lo menos un gru  
20 po  $\text{>C} = \text{C} <$  en la molécula. Estos compuestos incluyen los  
hidrocarburos no solo de cadena recta, sino también ramifi  
cada, así como también hidrocarburos cíclicos, hidrocarbu  
ros halogenados, alcoholes, aminas, éteres, cetonas, aceta  
les, ácidos, esteres, nitrilos, esteres fosforoso y fosfóri  
25 co de alcoholes, amidas, imidas, isonitrilos, compuestos  
orgánicos de boro, compuestos organofosforosos, compuestos  
organosilíceos, compuestos de organoestaño, y compuestos -  
orgánicos de aluminio.

Hidrocarburos etilénicos ilustrativos que pueden  
30 emplearse como reaccionantes en el procedimiento de epoxi-



dación, incluyen entre otros, propeno, butenos, pentenos, exenos, heptenos, octenos, decenos, dodecenos, octadecenos, butadieno, isopreno, pentadienos, exadienos heptadienos, octadienos, decadienos, dodecadienos, octadecadienos, estireno, divinilbencenos, dihidronaftalenos, indeno, estilbeno, 1-fenil-1-propeno, 1,1-difenileno, ciclohexenos, cicloexenos, ciclohexenos, ciclohexadieno, diciticlohexadieno, vinilciclohexenos, cicloalquenos alquil substituídos, cicloalcadienos alquil-substituídos, alcadienos aril-substituídos, ciclohexenos aril-substituídos, macromoléculas no saturadas tales como polímeros y copolímeros de butadieno y semejantes.

Ejemplos de alcoholes y fenoles que contienen insaturación etilénica en los mismos, se ponen como ejemplo por los compuestos, tales como 3-ciclohexenilmetanol, p-alilfenol, p-crotilfenol, dicrotilfenoles, p-(2-ciclohexenil)fenol, 3-penten-1-ol, 5-decen-1-ol, 9-octadecen-1-ol, 2-etil-2-exenol, 3-ciclohexenol, 4-ciclohexenol, alquenoles alquilsubstituídos, alquenoles aril-substituídos, cicloalquenoles, cicloalcadienoles, cicloalquenoles, alquil-substituídos, alcanoles cicloalquenil-substituídos, alquenilfenoles y semejantes.

Eteres no saturados ejemplares que pueden incluirse, son entre otros, eter dialílico de difenilolmetano; eter dialílico de 2,2-difenilol-propano; eter dialílico; butil crotil eter; 2-pentenil butil eter; 4-pentenil butil eter; 4-octenil 3-pentenil eter; orto-alilfenil etil eter; butil 3-dodecenil eter; 2,4-dialilfeniletal eter; 3-ciclohexenilmetil alquil eteres; 3-ciclohexenilmetil aril eteres; 4-decenil 2-propenil eter; 1,4-pentadienil alquil eter; 1,4-alcadienil alquenil eter; y semejantes.

324324<sup>15A</sup>

Compuestos ilustrativos que contienen nitrógeno, son por ejemplo, amidas, imidas, nitrilos no saturados y semejantes, apropiados como material de partida se incluyen el 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 4-cianociclo-  
 5 exeno, orto-, meta-, y para-vinil-benzonitrilo, 3-pentenamida, 4-pentenamida, oleamida, orto-, meta-, y para-vinilbenzamida, 3-cicloexeno-1-carboxamida, N-crotil maleimida, N-crotil ftalimida, N-alil ftalimida, y semejantes.

Entre los compuestos carbonílicos no saturados, por ejemplo, las cetonas, ácidos, esterés, no saturados y semejantes, que pueden emplearse en el presente procedimiento, se incluyen por ejemplo el ácido vinilacético, ácido linoleico, óxido de mesitilo, acetato de alilo, meta-  
 10 crilato de alilo, acrilato de crotilo,  $\alpha$ -bencilcrotonato de  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -pentenilo,  $\alpha$ -etil- $\beta$ -propilacrilato de  $\beta$ -pentenilo,  $\beta$ ,  $\delta$ -pentadienoato de octilo,  $\alpha$ -ciclopentenilo, dioleato de glicol,  $\alpha$ -etil- $\beta$ -propil- $\beta$ -butil-acrilato de vinilo, ácido 4-decenoico, metil alil cetona, metil 2-pentenil cetona, maleato de dialilo,  $\alpha$ -tolil-  
 20  $\beta$ -etilacrilato de vinilo,  $\alpha$ -metil- $\beta$ -etilacrilato de 2-etilexilo, 1-cicloexenocarboxilato de propilo,  $\alpha$ ,  $\gamma$ -dietil- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadienoato de butilo,  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ ,  $\gamma$ -exadienoato de metilo,  $\beta$ -fenetil- $\gamma$ -butil- $\alpha$ ,  $\gamma$ -heptadienoato de tolilo, 1-ciclopentenocarboxilato de fenilo, 25 2-metil-1-ciclo-heptenocarboxilato de tolilo, 6-metil-3-cicloexenocarboxilato de 2-etilexilo, 2-fenil-1-cicloexenocarboxilato de butilo, 2-bencil-2,3-epoxiexanoato de alilo, acetato de 3-cicloexenilmetilo, acrilato de 3-cicloexenilmetilo, acilatos de 3-cicloexenilmetilo, bis(2-butenato) 30 de etilenglicol, bis(acrilato) de propilen glicol, bis(2-bu



tenoato) de 1,5-pentanodiol, crotonato 2,3-epoxibutirato de 1,3-butilenglicol, metacrilato 2-metil-2,3-epoxipropionato de etilen glicol; alquenoatos de arilo, alqueni-  
 5 lo, cicloalquilo, cicloalqueni-  
 lo, alcarilo, alquilo, y  
 aralquilo; alcadienoatos de arilo, alqueni-  
 lo, alquilo, cicloalqueni-  
 lo, alcarilo y aralquilo; ciclo  
 olefin-1-carboxilatos de arilo, alquilo, alqueni-  
 lo, cicloalquilo, cicloalqueni-  
 lo, alcarilo, y aralquilo; bis(2-al-  
 quenoatos) de alquilen glicol; 2-  
 10 alquenoato 2,3-epoxi-  
 alcenoatos de alquilen glicol; y semejantes.

Acetales con mono-insaturación, ilustrativos, incluyen por ejemplo, el 1,2,5,6-tetrahidrobenzaldehido dietil acetal, paravinilbenzaldehido dibutil acetal; los dialquil acetales de alquenes tales como los acetales  
 15 de aldehidos alifáticos no saturados de dimetilo, dietilo, dipropilo, diisopropilo, dibutilo, diexilo, di-2-etil-  
 exilo, didecilo, etc., por ejemplo, 2-, 3-, 4-, etc. al-  
 quenes y semejantes.

Típicos esteres fosfóricos no saturados, que pue-  
 20 den usarse incluyen entre otros, el fosfato de di-(2-bute-  
 nil)2-etil-exilo, fosfato de tri(crotilfenilo), fosfato -  
 de alildifenilo, fosfato de dioctil 3-pentenilo, y semejan-  
 tes.

Los hidrocarburos halogenados no saturados apro-  
 25 piados como material de partida, son los que no contienen  
 átomos de halógeno unidos directamente a los átomos de -  
 carbono etilénico  $\geq C=C \leq$ . Una clase particularmente pre-  
 ferida de hidrocarburos no saturados halogenados, son los  
 haloalquenos alifáticos, por ejemplo, cloroalquenos alifá-  
 30 ticos que contienen de 3 a 10 átomos de carbono en la ca-

324324 16 AB



dena de alqueno, y en la cual no más de dos de los átomos de carbono alfa respecto al grupo etilénico,  $>C=C<$ , contienen un solo sustituyente halogenado en la misma.

Hidrocarburos halogenados no saturados ilustrativos que deben emplearse, incluyen el cloruro de alilo, cloruro de crotilo, 1,4-dicloro-2-buteno, 3,4-dicloro-1-buteno, 3-cloro-1-buteno, 2-cloro-3-penteno, cloruro de 2-etil-2-exenilo, cloruro de metalilo, fluoruro de crotilo, bromuro de crotilo, orto-, meta-, y para-cloroestireno, orto-, meta-, y para-clorometilestireno, 1-cloro-3-vinilcicloexano, 4-(triclorometil)-1-cicloexano, tetra-(clorometil)etileno, 1-cloro-4-fluor-2-buteno, paracromobenciletileno, y semejantes.

El agente epoxidante perácido preferido, es el ácido peracético. Este material es utilizable y las calidades comerciales utilizables pueden emplearse sin dificultad. Pueden usarse otros perácidos, tales como ácido perfórmico, ácido perpropiónico, ácido perbutírico y ácido perbenzónico.

Un reaccionante preferido de ácido peracético se obtiene según el procedimiento de la patente británica nº 547.333, en la cual el acetaldehído se hace reaccionar con oxígeno en fase de vapor a temperatura del orden de 120 a 180°C. en una relación de por lo menos 8 moles de acetaldehído por un mol de oxígeno utilizando un reactor de aluminio. La mezcla de reacción de acetaldehído y oxígeno, se pasa a continuación a una columna de fraccionamiento en la que se introduce un disolvente apropiado tal como acetona, metilal o acetato de metilo o etilo, para disolver el ácido peracético junto con el ácido acético que se forma en

alguna extensión en el reactor. El acetaldehído sin reaccionar se devuelve al reactor, obteniéndose un producto de reacción compuesto de una mezcla de ácido peracético y ácido acético en el disolvente, en la cual la relación molar de ácido peracético a ácido acético, es del orden de 2 a 2,5 a 1. Este producto puede usarse directamente como agente epoxidante en el procedimiento del invento, sin necesidad de separar el ácido acético o el disolvente, puesto que éstos se separan fácilmente luego, en la etapa de elaboración del procedimiento. Como se ha establecido, el ácido carboxílico que corresponde al perácido se produce como un subproducto de la epoxidación y es indiferente al que esté presente un poco más de ácido carboxílico como impureza con el material perácido de partida.

Otro procedimiento para la preparación del ácido peracético, se describe en la patente británica nº 956.607. En este procedimiento, la reacción entre el acetaldehído y el oxígeno en fase de vapor, se lleva a cabo en presencia del disolvente del ácido peracético, en una proporción de por lo menos 17,5% en peso. Esta patente da a conocer como disolventes el metilal, acetona, acetato de metilo, acetato de etilo y cloruro de metileno, siendo el disolvente preferido la acetona. La temperatura de reacción corresponde al punto de ebullición de la mezcla acetaldehído-disolvente, que se emplea y el disolvente preferiblemente no hierve a una temperatura superior a 80°C. La mezcla de reacción obtenida por este procedimiento, una mezcla de ácido peracético, ácido acético y disolvente puede usarse también directamente como agente epoxidante en el procedimiento de este invento.



La reacción de epoxidación puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 30 a 80°C. aproximadamente, pero preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 65°C. aproximadamente. La temperatura de reacción es en cualquier caso inferior a -

5 aquella a la cual se descomponen o polimerizan el material de partida no saturado y el producto de reacción de epoxidación.

El tiempo durante el cual el reaccionante no saturado, se deja estar en contacto con el agente epoxidante, depende en buena parte de la temperatura. En general, cuanto más elevada sea la temperatura de reacción, más -

10 corto es el tiempo total de paso y estancia deseable. Además, el tiempo de paso y estancia de cada una de las etapas de reacción, depende de la cantidad de perácido que se hace reaccionar con el reaccionante no saturado en cada etapa.

En la primera etapa de reacción, normalmente es conveniente hacer reaccionar el reaccionante no saturado con 100 a 150 moles por ciento preferiblemente de 105

20 a 125 moles por ciento del perácido estequiométricamente requerido para epoxidar los grupos etilénicos no saturados del reaccionante, y el tiempo según esto, estará en el intervalo de 10 minutos a dos horas aproximadamente,

25 preferiblemente de 20 minutos a 1,5 horas aproximadamente. En la segunda etapa de reacción opcionalmente, puede añadirse, si se desea, de 2,5 a 25 moles por ciento más de perácido aproximadamente, y el tiempo estará en el intervalo de 30 minutos a 2 horas aproximadamente, preferiblemente de 45 minutos a 1,5 horas aproximadamente. En la

30

324324



tercera etapa de reacción, el tiempo de estancia estará de 0,5 horas a 10 horas aproximadamente, preferiblemente de 2 a 4 horas aproximadamente.

Sin embargo, cuando se emplea una zona de eva -  
5 poración después de la primera etapa de reacción, es conveniente en la primera etapa de reacción hacer reaccionar el reaccionante no saturado con 50 a 75 moles por ciento, preferiblemente con 65 a 70 moles por ciento del perácido estequiometricamente requerido, para epoxidar los grupos  
10 etilénicos no saturados del reaccionante, y el tiempo según esto, estará en el intervalo de 5 minutos a 1,5 horas aproximadamente, preferiblemente de 10 minutos a 1 horas aproximadamente. En la segunda etapa de reacción, esto es, la zona de reacción de paso, se añaden de unos 20 a  
15 unos 80 moles más de perácido y el tiempo estará en el intervalo de 20 minutos a 2 horas aproximadamente.

En todos los casos, el porcentaje molar del perácido, se basa en el componente perácido de la mezcla del agente epoxidante, cuando están presentes otras impurezas,  
20 tales como ácido acético y disolvente.

La reacción se lleva a cabo a una presión suficiente para mantener todos los componentes de la mezcla de reacción en la fase líquida. La presión atmosférica es -  
usualmente la adecuada. El componente de punto de ebullición más bajo de la mezcla, será normalmente el disolven-  
25 te que pueda estar presente con el perácido, tal como por ejemplo, acetona. Ya que este disolvente, en algunos casos tiene un punto de ebullición que no excede de 80°C, una -  
temperatura de reacción superior a esta, requerirá la apli  
30 cación de presión externa para mantener al disolvente en -



fase líquida. Así, la presión de reacción, estará normalmente en el intervalo de la presión atmosférica a 50 atmósferas como máximo, pero por supuesto la presión requerida no es en ninguna forma crítica, y como se ha establecido, dependerá del punto de ebullición del componente de bajo de ebullición de la mezcla.

El grado de reacción puede controlarse, en una cierta extensión, controlando la dilución del perácido en la mezcla de reacción. Los componentes diluyentes, incluyen el mismo ácido graso, el ácido carboxílico y cualquier disolvente que pueda estar presente del procedimiento para producir el perácido. Puede añadirse también cualquier disolvente orgánico hasta la concentración deseada del ácido peracético. Los disolventes que pueden usarse incluyen acetona, la cual es preferida, acetato de etilo, cloruro de metileno, metilal y acetato de metilo.

Se obtiene una reacción rápida, utilizando reaccionantes de ácido peracético, que comprenden de 5 a 40% de ácido peracético aproximadamente. Preferiblemente, la proporción de ácido peracético es de 15 a 25% en peso del reaccionante. El disolvente, que se emplea, no debe ser reactivo con el ácido peracético. Así, se excluyen los disolventes que contienen hidrógeno activo así como el mismo agua, aunque el agua pueda añadirse después de completar la epoxidación para ayudar a la separación de los componentes.

El equipo que se usa debe estar hecho de un material inerte o recubierto con un material inerte, frente al ácido peracético y a los otros componentes de la mezcla de reacción. El aluminio es un material preferido. Puede usar

324324

10



se también, acero inoxidable, así como también metales recubiertos con un recubrimiento inerte de plástico, tal como poli(tetrafluoretileno), poli(propileno), poli(etileno), copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, viton A, poli(tri-  
5 fluorcloroetileno).

Los siguientes ejemplos, en opinión del inventor, representan realizaciones preferidas del invento.

#### Ejemplo 1

Utilizando el aparato que se muestra en la figura 2, un aceite de soja de calidad para epoxidación (peso -  
10 específico 0,925, punto de solidificación 0-15°C., índice de ácido 1,2, índice de saponificación 191, índice de yodo 136, índice de Reicher-meissel 2,3), se mezcló de forma -  
continua con una mezcla de ácido peracético, ácido acético  
15 y acetona, (15,5 % en peso de ácido peracético, 17,0% en peso de ácido acético y 67,5% en peso aproximadamente de acetona), como se obtiene directamente del sistema de reacción en las condiciones del Ejemplo 1, de la memoria descriptiva de la patente británica nº 956.607 y se volvió a circular en la primera zona 150 de reacción de recipiente agitado con mezcla por retroceso que se muestra en la figura 2.

La proporción de los dos reaccionantes, a saber, ácido peracético y aceite de soja, se mantuvo en 1,15 moles  
25 a 1,0 moles respectivamente. La temperatura se mantuvo a 60°C. por recirculación a través del cambiador de calor. La cantidad de mezcla de reacción que se sacó de forma continua del reactor, fué igual a la cantidad total de los reaccionantes que se introdujeron a 118,4 litros por hora. El -



tiempo total medio de paso y estancia en la primera zona de reacción, fue de 0,206 horas, y el volumen total de la mezcla de reacción en la zona incluyendo la que se recircula, fue de 25,09 litros.

5                   La mezcla de reacción que entra en la segunda -  
zona 160, se encontró por análisis, contenía 4,10% de áci-  
do peracético y aceite de soja epoxidado de índice de yodo 35,9 e índice de epoxi de 5,44. Esta mezcla de reacción,  
se hizo circular a continuación alrededor de la segunda  
10 zona 160 de reacción, de recipiente agitado con mezcla por  
retroceso, manteniendo la temperatura a 60°C. Aquí, un -  
tiempo de paso y estancia de 0,35 horas, redujo el índi -  
ce de yodo del aceite a 17,7. La mezcla de reacción se en -  
vió a continuación en forma continua, a la zona 185 de -  
15 reacción de paso no recirculante, con un tiempo de paso -  
de 1,0 horas a 60°C. A continuación, se mantuvo en el de -  
pósito 210 de estancia, a 55°C. durante 4,0 horas.

La mezcla de reacción desde este depósito, con-  
tenía solo 1,06% en peso aproximadamente de ácido peracé-  
20 tico y aceite de soja epoxidado de índice de yodo 1,50 e  
índice epoxi de 6,78.

Esta mezcla de reacción se introdujo en el eva -  
porador principal de película 221, después de haber sido -  
primero precalentada a 67°C., evaporándose subitamente la  
25 acetona y el ácido acético a una temperatura de la pelícu-  
la de 145°C. La mezcla de reacción recuperada del evapora-  
dor, contenía solo 2,36% de ácido acético y 5,0% de aceto-  
na. A continuación, a cada volumen de la mezcla de reac -  
ción, se añadieron 0,05 volúmenes de agua, y la mezcla se  
30 sometió a una segunda evaporación subita en el segundo eva

324324



porador de película 232, esta vez a una temperatura de 161<sup>o</sup> C. En esta etapa de evaporación, se separó substancialmente todo el ácido acético. El producto final tenía el siguiente análisis:

5	Indice de yodo	0,68
	Indice epoxi	6,74
	Indice de ácido	1,37

Los resultados mostraron que el rendimiento de aceite de soja epoxidado, era substancialmente cuantitativo, basado en el aceite de soja inicial cargado.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1, substituyendo el aceite de soja por aceite de linaza, a una temperatura de reacción de 50 a 65<sup>o</sup>C. Se obtuvo un rendimiento substancialmente cuantitativo de aceite de linaza epoxidado.

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 1, substituyendo el aceite de soja por aceite de maiz, con resultados substancialmente equivalentes.

20

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 1, empleando aceite de semilla de algodón en lugar del aceite de soja, a una temperatura de reacción de 50 a 65<sup>o</sup>C. Se obtuvo un rendimiento cuantitativo de aceite epoxidado de semilla de algodón.

Ejemplo 5

Utilizando el aparato mostrado en la figura 2, el exadeceno-1 (peso específico 0,784, punto de fusión 49C, punto de ebullición 2749C., índice de refracción 1,4441, índice de yodo 113), se mezcló de forma continua con una mezcla de ácido peracético, ácido acético y acetona (20,2% en peso de ácido peracético, 24,4% en peso de ácido acético y el resto acetona), obtenida como se describió en el Ejemplo 1 anterior. La proporción de los 2 reaccionantes, a saber, ácido peracético y exadeceno, se mantuvo en 1,30 moles a 1,0 moles respectivamente. La temperatura en todas las etapas de la reacción, se mantuvo a 609C. El gasto se escogió de 14,8 litros hora, para obtener un tiempo de residencia de 2,15 horas en el primer reactor de recipiente agitado con mezcla por retroceso, 4,02 horas en el segundo reactor de recipiente agitado con mezcla por retroceso, y 8,25 horas en el reactor de flujo obstaculizado. El recipiente de estancia, no fue necesario y por ello no se usó en este caso. La conversión obtenida al final de la primera mezcla por retroceso, segunda mezcla por retroceso y flujo obstaculizado, se observó era de 80,5%, 89% y 96% respectivamente. A continuación, la mezcla de reacción se envió directamente a través de un evaporador de película primario y de uno secundario, utilizando el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 anterior. El índice de yodo del 1,2-epoxiexadecano, se encontró era por análisis 4,5.

Ejemplo 6

Utilizando el aparato mostrado en la figura 4, sin

324324

16 AD



5 el tanque de estancia 210, un aceite de soja de grado de epoxidación (peso específico 0,925, punto de solidificación 0-15°C., índice de ácido 1,2, índice de saponificación 191, índice de yodo 138, índice de Reichert-Meißl de 2,3), se mezcló en forma continua con una mezcla de ácido peracético (21,7% en peso), ácido acético (8,7% en peso) y acetona (69,6% en peso) y se hizo recircular en la primera y segunda zonas de reacción 150 y 160 de recipiente agitado con mezcla por retroceso, mostradas en la figura 2.

10 La proporción de los dos reaccionantes, a saber, aceite de soja y ácido peracético, se mantuvo en 1,45 moles a 1,0 moles respectivamente. La temperatura se mantuvo a 69°C. por recirculación a través del cambiador de calor. La cantidad de la mezcla de reacción, que se separó de forma continua del primer reactor, fue igual a la cantidad total de los reaccionantes introducidos a 118,4 litros por hora. El tiempo de paso y estancia total medio, en la primera y segunda zonas de reacción con mezcla por retorno, fueron de 1,7 minutos y 3,3 minutos respectivamente. El análisis del reaccionante sacado de la segunda zona 15 160 de reacción con mezcla por retorno a un gasto fijo, mostró una concentración de ácido peracético de 1,13% y el aceite de soja epoxidado un índice de yodo de 46,1, y un índice de epoxi de 4,96.

25 La corriente que sale del segundo reactor con mezcla por retorno, se envió a un evaporador 178 de película ayudado mecánicamente, en donde la mayor parte de la acetona y el ácido acético se separaron. El residuo de esta operación se mezcló con nuevas cantidades de ácido peracético en una proporción tal, que se obtiene un exceso mo 30



lar total de ácido peracético respecto al aceite de soja,  
de solo 1,02. Esta mezcla de reacción se envió a continua  
ción a la zona 185 de reacción de paso sin recirculación  
con un tiempo de paso de 35 minutos a 75°C. El producto  
5 de la zona de reacción de paso, tenía el índice de yodo  
deseado de 1,37, y un índice de epoxi de 7,10, y se envió  
directamente al primer evaporador de película 221 y al -  
segundo evaporador de película 232, para su purificación  
y recuperación del aceite de soja epoxidado.

10 Los resultados mostraron que el rendimiento de  
aceite de soja epoxidado fue substancialmente cuantitati-  
vo, basado en las cargas iniciales de aceite de soja.

#### Ejemplo 7

Se repitió el ejemplo 6, a una temperatura de -  
15 reacción de 60°C. El tiempo de estancia total permitido -  
para los dos primeros reactores con mezcla por retorno y  
para el reactor de la zona de paso, fue de 16,0 minutos,  
16,3 minutos, y 89 minutos, respectivamente. El producto  
del reactor de la zona de paso, tenía un índice epoxi de  
20 7,00 y un índice de yodo inferior a 1,0.

#### Ejemplo 8

Se repitió el ejemplo 1, con la excepción de que a  
la mezcla de reacción recuperada de la primera evaporación  
de película 221, se añadió 0,2 volúmenes de acetona, como  
25 líquido inerte (en vez de agua como se usó en el Ejemplo 1),  
y la mezcla se sometió a una evaporación secundaria súbita,  
en el segundo evaporador 232 de película a una temperatura  
de 160°C. aproximadamente. En esta etapa, se separaron subs

324324

10 A



tancialmente todos los componentes de bajo punto de ebullición, tales como ácido acético, dejando un aceite de soja epoxidado substancialmente libre de tales componentes de bajo punto de ebullición.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fechas 18 de Marzo de 1965 y 3 de Febrero de 1966, bajo los números 440.856 y 533,109, respectivamente, 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 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento continuo para la epoxidación de compuestos orgánicos no saturados, que comprende mezclar el compuesto no saturado con un agente epoxidante perácido, en una cantidad suficiente para epoxidar el compuesto, llevar la mezcla a través de una zona de reacción con recipiente no agitado, con mezcla por retorno, retirar al menos una parte de la mezcla de reacción, mezclar una nueva cantidad de compuesto no saturado y de perácido con la mezcla de reacción en la zona de reacción con recipiente no agitado con mezcla por retorno, pasar la mezcla de reacción retirada a través de una zona de reacción de paso



sin recirculación, y si es necesario, a través de una zona de reacción de permanencia, manteniendo la mezcla en las tres zonas de reacción, a una temperatura en el intervalo de 30 a 150°C., y recuperar el compuesto epoxidado de la mezcla de reacción.

2.- Un procedimiento continuo, según la reivindicación 1, en el cual el perácido es ácido peracético.

3.- Un procedimiento continuo, según la reivindicación 1, en el cual, el agente epoxidante perácido es una mezcla de perácido, disolvente orgánico inerte y el ácido carboxílico que corresponde al perácido.

4.- Un procedimiento continuo, según la reivindicación 1, en el cual la cantidad de perácido mezclado con el compuesto orgánico no saturado, es inferior a la cantidad estequiométricamente requerida para epoxidar el compuesto orgánico, incluyendo las etapas de llevar la mezcla de reacción retirada de la zona de reacción con recipiente sin agitación, con mezcla por retroceso, a una temperatura en el intervalo de 60°C a 200°C. aproximadamente, si es necesario, y reducir la mezcla a una película delgada de área superficial relativamente grande, para evaporar de forma súbita, los componentes que hierven a tal temperatura, introducir más perácido en la mezcla de reacción de la etapa de evaporación y pasar la mezcla a través de la zona de reacción de paso, sin recirculación.

5.- Un procedimiento continuo, según la reivindicación 1, en el cual, el compuesto orgánico no saturado a epoxidar, es un ester graso no saturado y el agente epoxidante perácido se usa en una cantidad de hasta 175 moles por ciento, aproximadamente, respecto a la cantidad este -

324324



quiometricamente requerida, para epoxidar el ester, e  
incluir la etapa de pasar la parte retirada de la mez-  
cla de reacción del recipiente no agitado con mezcla -  
por retorno y de la zona de reacción de paso sin recir  
5 culación a y a través de una zona de reacción de perma-  
nencia, manteniendo la mezcla en las zonas a una tempe-  
ratura en el intervalo de 30°C. a 80°C. aproximadamente.

6.- Un procedimiento continuo según la reivin-  
dicación 5, en el cual el ester graso es aceite de soja.

10 7.- Un procedimiento continuo, según la reivin-  
dicación 5, que incluye las etapas de llevar la mezcla -  
de reacción de la zona de reacción de permanencia, a una  
temperatura en el intervalo de 80 a 150°C. si es neces-  
ario y reducir la mezcla a una película delgada de área -  
15 superficial, relativamente grande, para evaporar subita-  
mente los componentes que hierven a tal temperatura, y -  
recuperar un producto de éster epoxidado que tiene un  
contenido bajo de tales componentes de bajo punto de ebu-  
llición.

20 8.- Un procedimiento continuo, según la rei -  
vindicación 7, en el cual la cantidad de perácido mezcla  
da con el ester graso no saturado, es inferior a la can-  
tidad estequiometricamente requerida para epoxidar el -  
ester incluyendo las etapas de llevar la mezcla de reac-  
25 ción retirada de la zona de reacción con recipiente sin  
agitación con mezcla por retorno, a una temperatura en  
el intervalo de 60°C. a 200°C. aproximadamente si es ne-  
cesario, y reducir la mezcla a una película delgada de  
30 área superficial relativamente grande, para evaporar de  
forma súbita los componentes que hierven a tal tempera-

324324

16A



tira, introducir perácido adicional en la mezcla de reacción de la etapa de evaporación, y pasar la mezcla a través de la zona de reacción de paso sin recirculación.

5           9.- Un procedimiento continuo, según la reivindicación 1, que incluye la etapa de pasar la parte retirada de la mezcla de reacción de la zona de reacción con recipiente sin agitación con mezcla por retroceso, y de la zona de reacción de paso sin recirculación a través de una zona de reacción de permanencia, manteniendo la mezcla en  
10 las tres zonas de reacción a una temperatura en el intervalo de 30°C a 150°C. aproximadamente, después de esto, llevar la mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo de 60°C. a 200°C., si es necesario, y reducir la mezcla a una película delgada de área superficial relativamente grande, para evaporar de forma súbita los componentes que hierven a tal temperatura, y recuperar un producto epoxidado que tiene un contenido bajo de tales componentes de bajo punto de ebullición.  
15

20           10.- Un procedimiento continuo, según la reivindicación 1, que incluye las etapas de llevar la mezcla de reacción de la zona de reacción de paso sin recirculación a una temperatura en el intervalo de 60°C. a 200 °C. aproximadamente, si es necesario, y reducir la mezcla a una película delgada de área superficial relativamente grande,  
25 para evaporar súbitamente los componentes que hierven a tal temperatura y recuperar un producto epoxidado que tiene un contenido bajo de tales componentes de bajo punto de ebullición.

30           11.- Un procedimiento continuo para la epoxidación de compuestos orgánicos no saturados que comprende mez

324324 15



clar el compuesto no saturado con un agente epoxidante -  
perácido en una cantidad suficiente para epoxidar el com-  
puesto y convertir el perácido en el correspondiente áci-  
do carbáxilico, llevar la mezcla de reacción a una tempe-  
5 ratura en el intervalo de 60°C a 200°C aproximadamente,  
si es necesario, y reducir la mezcla a una película del-  
gada de área superficial relativamente grande para evapo-  
rar subitamente los componentes que hierven a tal tempera-  
tura y recuperar un producto epoxidado que tiene un con-  
10 tenido bajo de tales componentes, de bajo punto de ebulli-  
ción.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 11,  
en el cual el perácido es ácido peracético.

13.- Un procedimiento según la reivindicación  
15 11, en el cual el compuesto no saturado, es un ester gra-  
so no saturado.

14.- Un procedimiento según la reivindicación  
11, que comprende mezclar el efluente epoxidado con un  
líquido inerte de bajo punto de ebullición, llevar la mez-  
20 cla a una temperatura en el intervalo de 60°C. a 200°C  
aproximadamente, si es necesario, reducir la mezcla a -  
una película delgada, de área superficial relativamente  
grande, para evaporar subitamente los componentes que hier-  
ven a tal temperatura y recuperar como efluente un pro-  
25 ducto epoxidado, substancialmente libre de tales componen-  
tes de bajo punto de ebullición.

15.- Un procedimiento, según la reivindicación  
14, en el cual el líquido inerte es acetona.

16.- El aparato para la epoxidación continua de  
30 compuestos orgánicos no saturados, que comprende en forma



combinada, medios para suministrar de forma continua, a una zona de reacción, como corrientes de alimentación separadas un agente epoxidante perácido y un compuesto orgánico no saturado, y una pluralidad de zonas de reacción que comprende en serie en relación interconectada circulante, una zona de reacción con recipiente sin agitación con mezcla por retorno, una zona de reacción de paso sin recirculación y medios para retirar una porción determinada previamente de mezcla de reacción, de la zona de reacción con mezcla por retorno y suministrar tal porción retirada a la zona de paso sin recirculación.

17.- El aparato según la reivindicación 16, que comprende medios para recircular una porción determinada previamente, de mezcla de reacción, dentro de la zona de reacción con mezcla por retorno, para suministrarla a la zona de reacción de paso.

18.- El aparato, según la reivindicación 16, que comprende un par de zonas de reacción con mezcla por retorno, con medios que interconectan la primera zona con la segunda zona, y medios para suministrar perácido a cada una de dichas primera y segunda zonas de reacción, con mezcla por retorno.

19.- El aparato, según la reivindicación 16, que comprende un evaporador de película en comunicación con las zonas de reacción con mezcla por retorno, y la zona de reacción de paso sin recirculación.

20.- El aparato, según la reivindicación 16, que incluye una zona de reacción de permanencia.

21.- El aparato para la epoxidación continua de compuestos orgánicos no saturados, que comprende en forma

324324



15 ABR 1960

combinada medios para suministrar continuamente a una zona de reacción, como corrientes de alimentación separadas, un agente epoxidante perácido y un compuesto orgánico no saturado, una zona de reacción, un evaporador de película accio  
5 nado mecánicamente y medios para recuperar del evaporador, el producto epoxidado.

22.- El aparato, según la reivindicación 21, que comprende un segundo evaporador de película en serie con el primero.

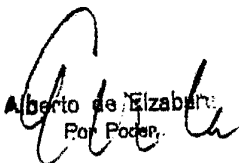
10 23.- El aparato, según la reivindicación 22, que comprende medios intercalados en el conducto de flujo, entre los dos evaporadores de película para mezclar un fluido inerte de bajo punto de ebullición con el efluente epoxidado del primer evaporador de película.

15 24.- Un procedimiento continuo para la epoxidación de compuestos orgánicos no saturados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

20 La presente Memoria consta de cuarenta y seis -  
hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ABR 1960

  
Alberto de Elizabari  
Por Poder.



LEYENDAS EN LAS FIGURAS 1 y 3

324324

- I - Agente epoxidizante de perácido
- II - Compuesto orgánico insaturado
- III - Zona 2 de reacción de mezcla por retorno
- IV - Zona 1 " " " " " "
- V - Zona 1 de reacción de paso
- VI - Zona de reacción de estancia
- VII - Evaporador de película ayudado mecánicamente
- VIII - Disolvente y ácido
- IX - Producto epoxidizado
- X - Reciclado o devolución
- XI - Diluyente inerte de bajo punto de ebullición

324324

FIG. 1

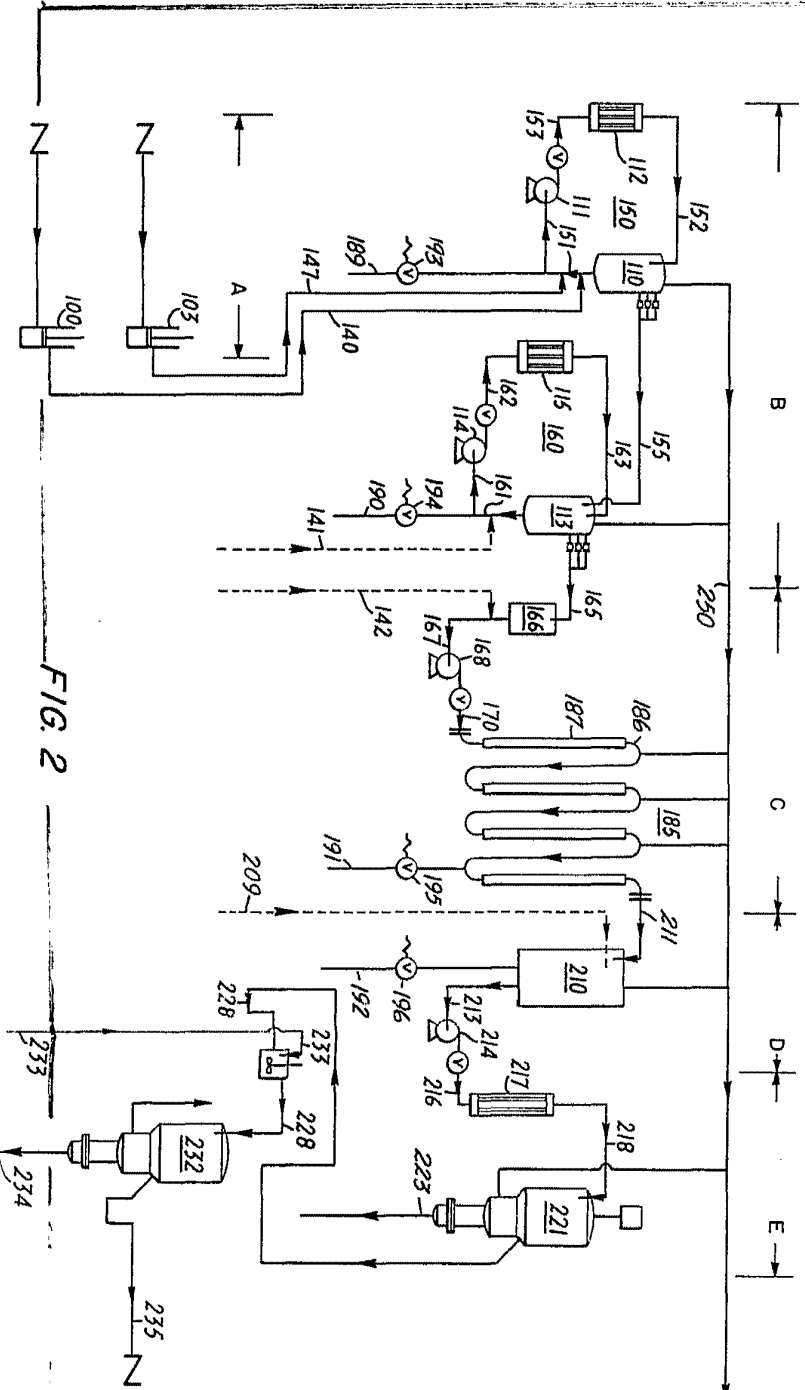
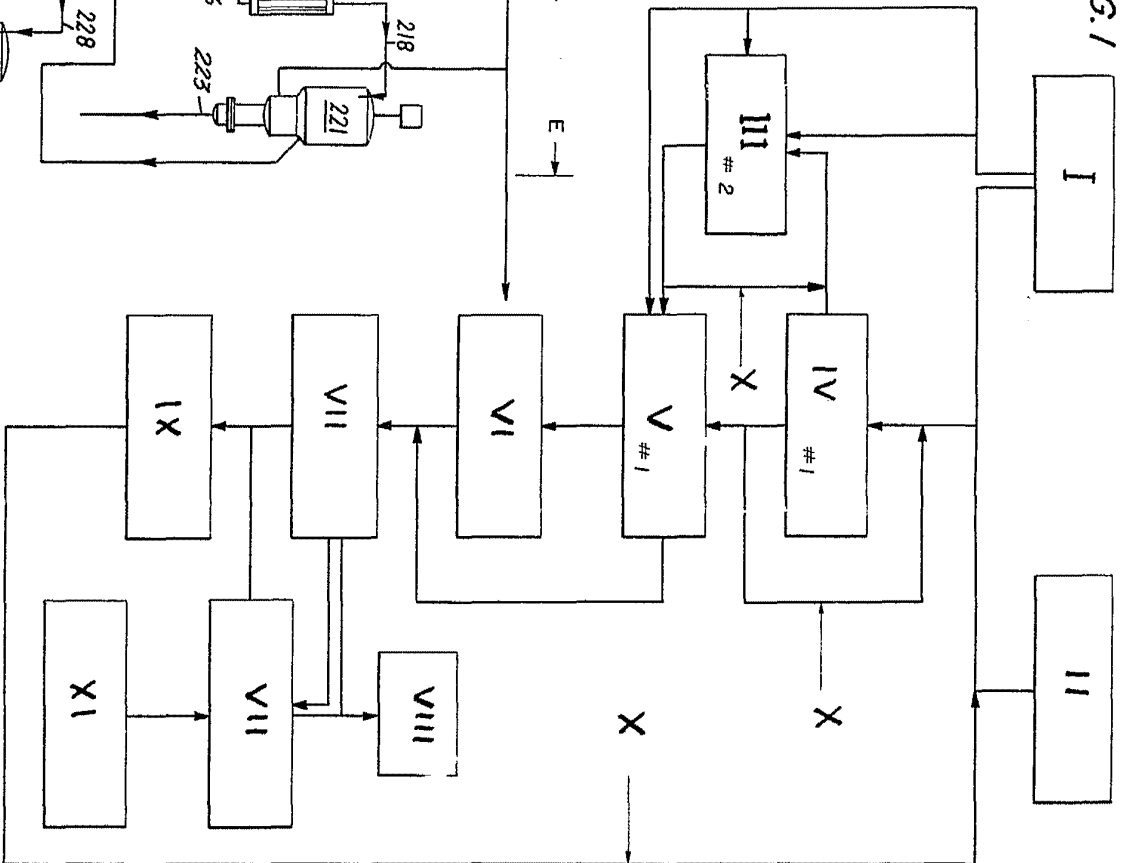


FIG. 2

*Robert M. ...*

324324

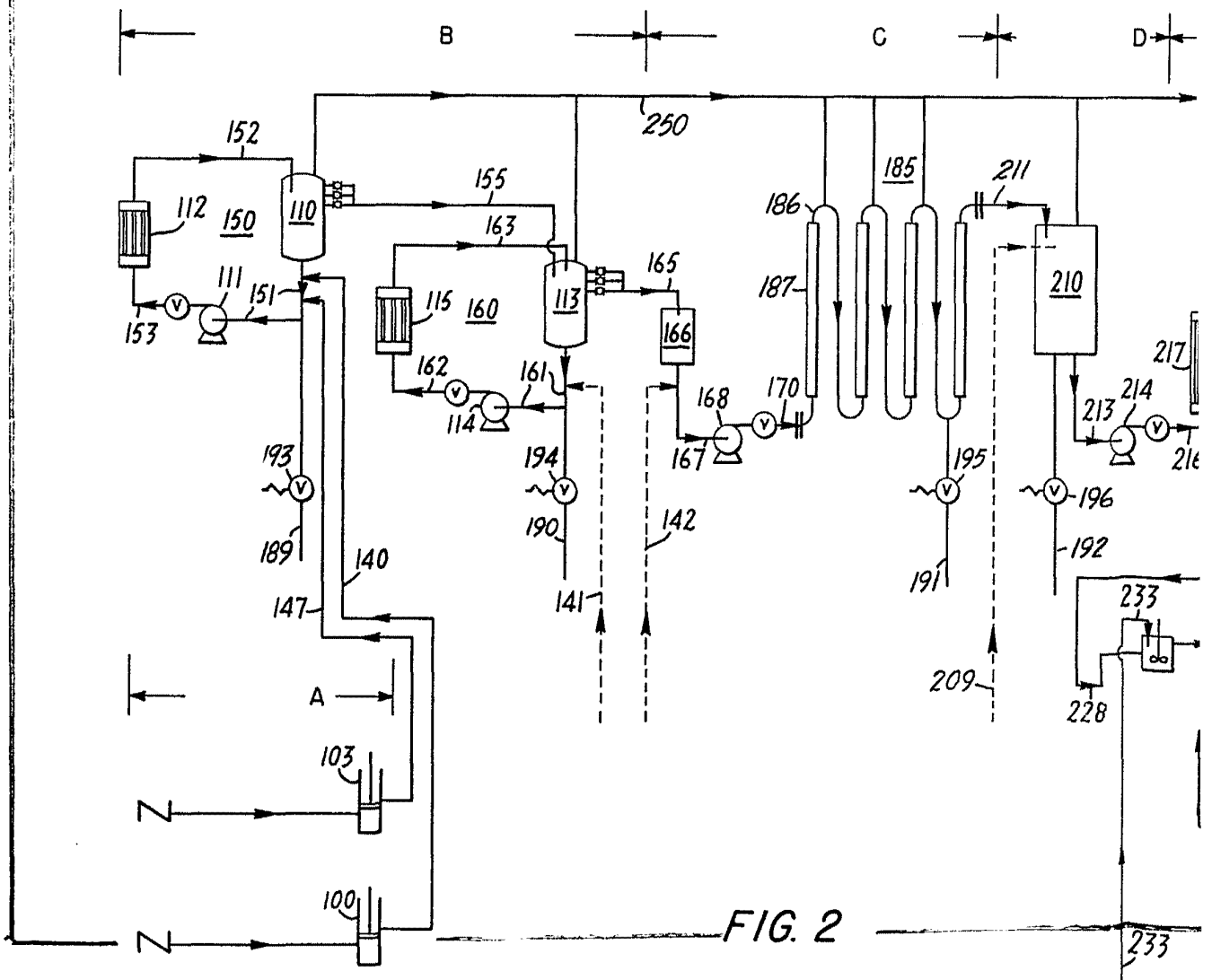
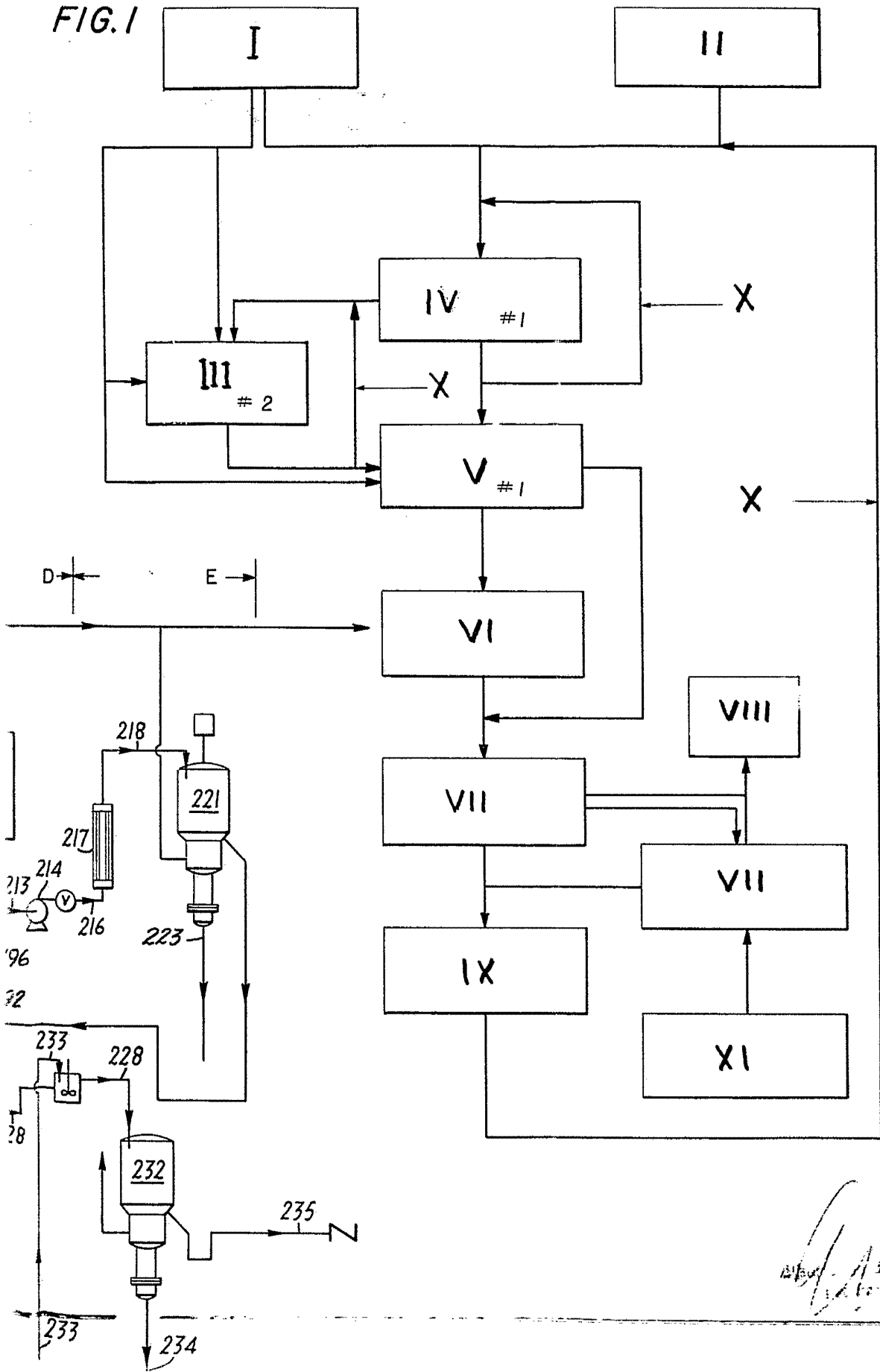


FIG. 2

233

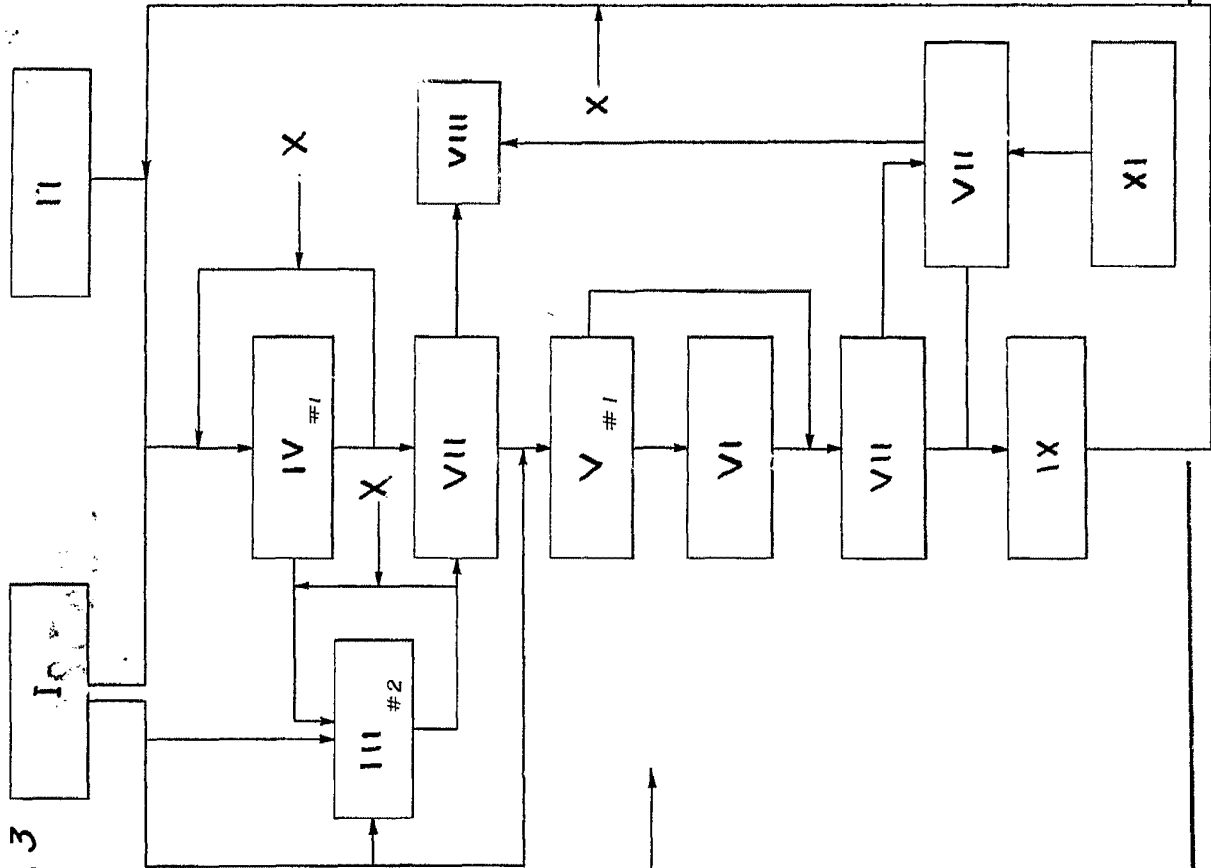


FIG. 1



*Handwritten signature or initials in the bottom right corner.*

FIG. 3



324324

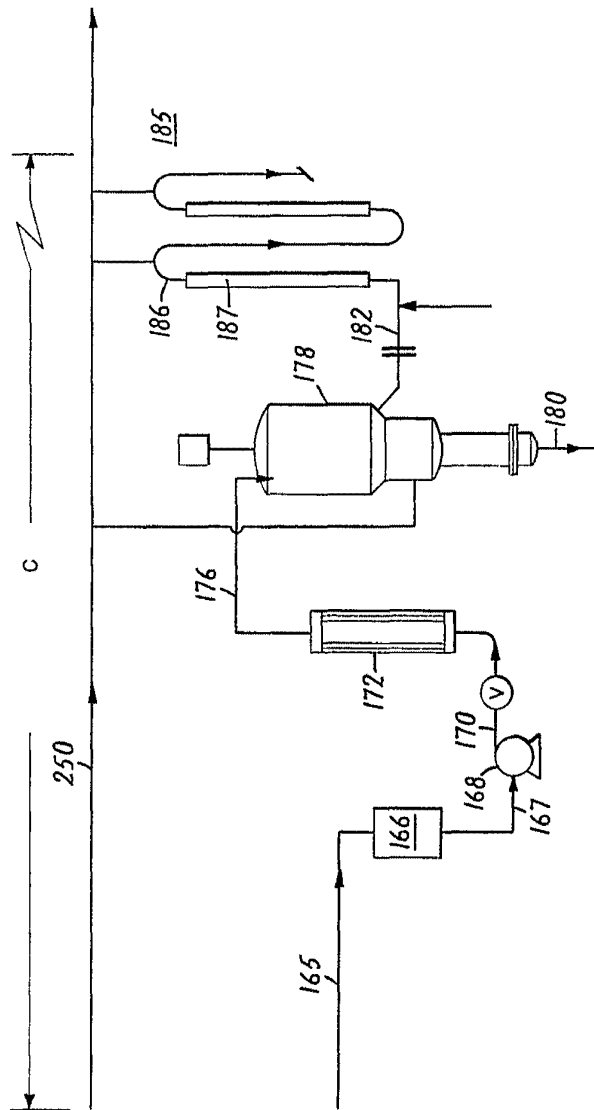


FIG. 4

U.S. Pat. 3,243,244

324324

324324

FIG.

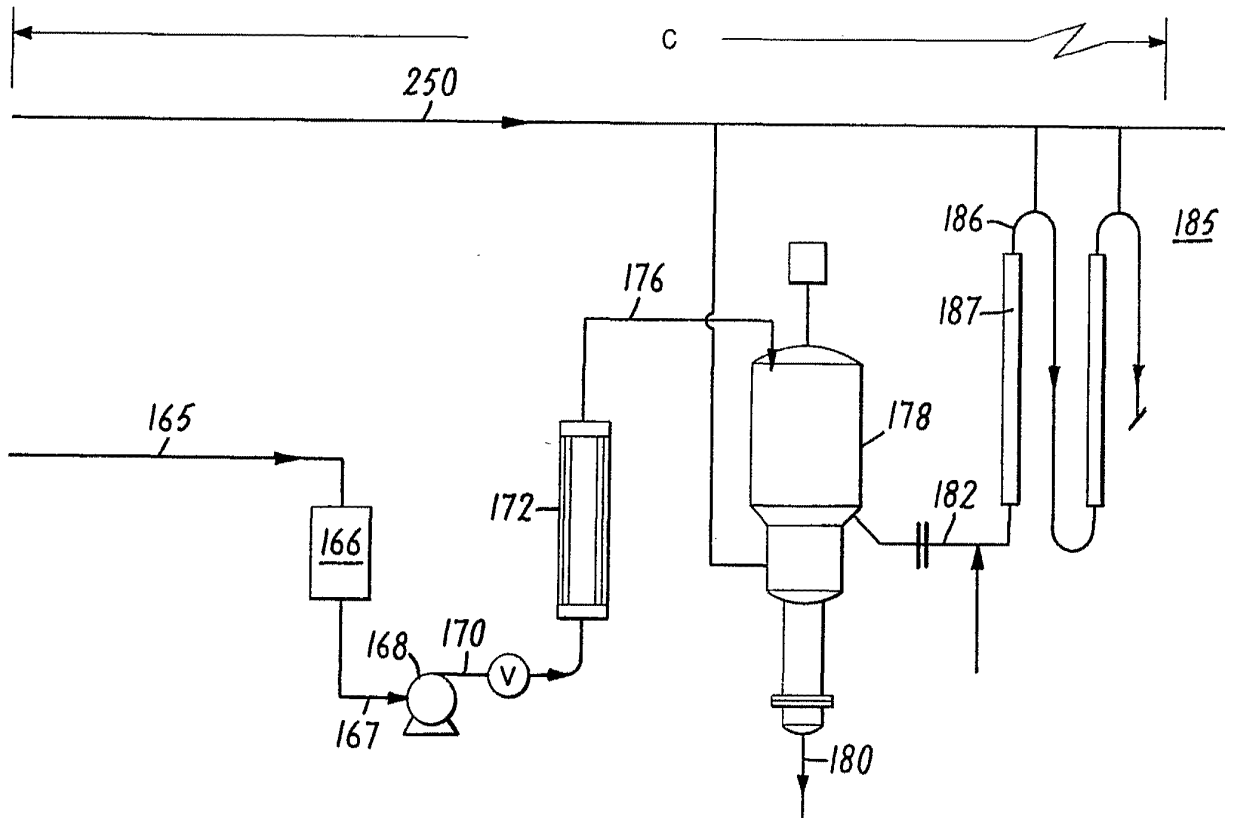
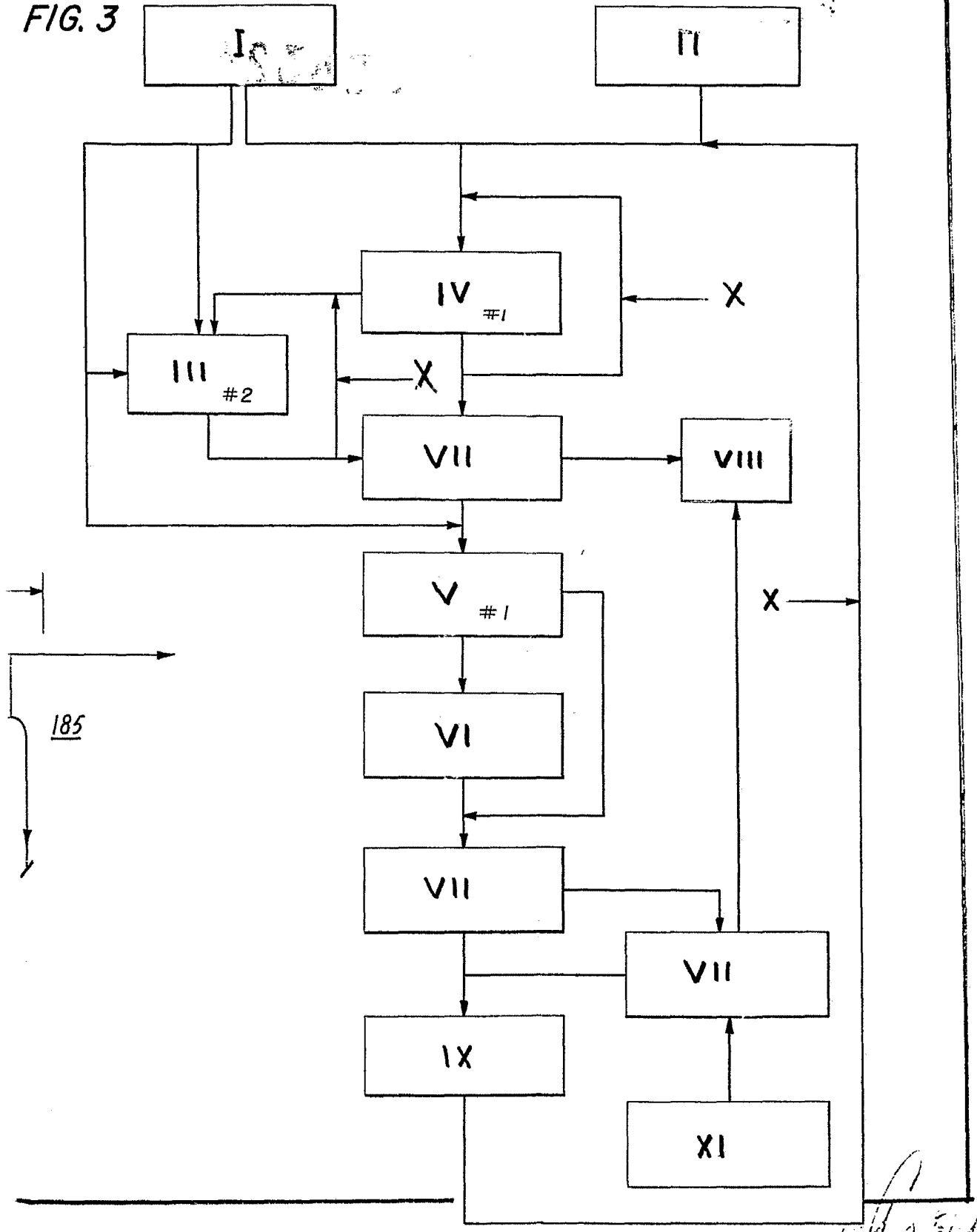


FIG. 4



324

FIG. 3



*Handwritten signature or initials in the bottom right corner.*