

20



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

SOLICITANTE: SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE, D'ÉLECTRO-METALLURGIE ET DES ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE

RESIDENCIA: 10, Rue du Général Foy, PARIS (8e)

FRANCIA

ENUNCIADO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL Nº 299.133 por: "PROCEDI-
MIENTO DE PREPARACION DE ϵ -CAPROLACTONAS y
DE ACIDOS FORMILOXI-6 CAPRIOICOS".

Prioridad: Patente francesa n.º PV 32.022 del 21-9-65

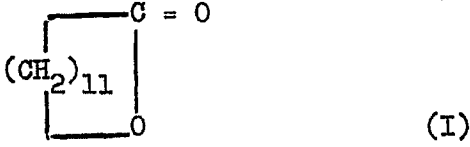
R/G.



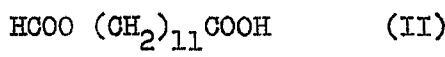
1

El presente invento se refiere a un procedimiento de preparacion de derivados del ácido ω-hidroxi-dodecanoico, a saber la ω-dodecanolactona de fórmula:

5



y el ácido ω-formiloxidodecanoico de fórmula:



10

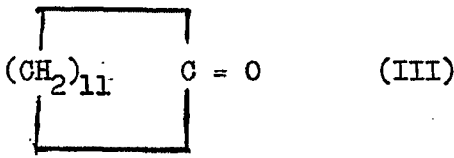
En las tentativas para preparar la dodecanolactona por oxidación de la ciclododecanona con un perácido, según la reacción de Baeyer-Villiger, hasta la fecha solamente se han obtenido resultados mediocres, ya sea porque la reacción dura varios días, como ocurre con el ácido perbenzoico o el ácido peracético, ya sea porque la oxidación conduce preferentemente al ácido dodecanodioico o a productos polimerizados, como en el caso del ácido de Caro, por ejemplo. El mejor resultado, y el rendimiento no pasa del 50% del teórico se obtiene con un gran exceso de ácido peracético en presencia de una gran cantidad de ácido sulfúrico concentrado (Ann. Chem. 1.965, 681, página 28-30).

15

20

25

El invento debido a los trabajos de Arsene ISARD y Francis WEISS se refiere a un procedimiento eficaz de preparación de la ω-dodecanolactona (I) y del ácido ω-formiloxidodecanodioico (II) que consiste en hacer reaccionar la ciclododecanona de fórmula:



con agua oxigenada en presencia de ácido fórmico en exceso.

30



1 El modo de operación puede consistir en mezclar pre-
viamente el agua oxigenada y el ácido fórmico, de forma que
se transforma una parte en ácido per fórmico, y después aña-
dir la ciclododecanona a la mezcla. Este modo de operación
5 es particularmente adecuado cuando se opera a una tempera-
tura proxima a la ambiente, por ejemplo entre 0 y 40°C.

No obstante es preferible, debido a que aumenta la ve-
locidad de reacción, operar a una temperatura comprendida
entre 40 y 100°C por ejemplo, pero entonces es necesario in-
10 troducir progresivamente el agua oxigenada en una mezcla de
diclododecanona y ácido fórmico, a medida que se va consu-
miendo, debido al peligro que existe de que en caliente se
descomponga el agua oxigenada y el ácido per fórmico. También
se puede comenzar la reacción a temperatura baja para termi-
15 narla a una temperatura mas elevada.

La relación molar H_2O_2 / ciclododecanona puede ser ele-
gida entre 3 y 0,2 aproximadamente, estando determinada la
cantidad de ácido formico por la elección de la relación
molar $HCOOH/ H_2O_2$ entre 1 y 10 aproximadamente.

20 Se pueden utilizar los reactivos tal como se encuentran
corrientemente en el comercio, es decir, el agua oxigenada
en solución acuosa a una concentración comprendida entre el
30 y el 90% en peso de H_2O_2 y el ácido formico al 80-99%
en peso.

25 Para separar los productos a partir de la mezcla de
reacción se pueden emplear numerosos medios, pör ejemplo des-
tilación fraccionada de la mezcla, extracción con un disol-
vente poco miscible tal como un hidrocarburo alifático o aro-
mático (éter de petróleo; ciclohexano, benceno) o un disol-
30 vente halogenado como el cloruro de metileno, cloroformo, te-



1 tracloruro de carbono, etc. Según los casos, puede preci-
pitar durante la reacción una cierta cantidad de ácido do-
decanodioico y/o de peroxidos cristalizados de la ciclodo-
decanona, que hay que filtrar primero antes de proceder a
5 los otros tratamientos de separación.

La ω -dodecanolactona y el ácido ω -formiloxidodeca-
noico son productos químicos industriales importantes que con-
ducen entre otros a la ω -dodecanolactama la cual constitu-
ye uno de los caminos de acceso al Nylon 12.

10 El ejemplo siguiente, no limitativo, ilustra el proce-
dimiento según la invención.

Ejemplo

Se mezcla 60,7 g de una solución acuosa al 70% en pe-
so de agua oxigenada (1.25 moles de H_2O_2) y 276 g de ácido
15 fórmico y se deja esta mezcla en reposo durante 2 horas a
20°C. A continuación se añaden 182 g de ciclododecanona
(1 mol), se calienta progresivamente hasta 65°C y se man-
tiene durante 2 horas a esta temperatura. A continuación se
lleva la mezcla a 70-75°C y se añade , a lo largo de 1 hora
20 50 g de agua oxigenada al 70% en peso (1 mol) al cabo de
1 hora de calefacción suplementaria la mezcla ya no contie-
ne agua oxigenada. Se enfría a la temperatura ambiente y
después se separan por filtración 19 g de cristales, cons-
tituidos por una mezcla de ácido dodecanodioico (p.f.127-
25 -8°) y un peróxido de la ciclododecanona (p.f.208-10°C). El
filtrado, compuesto por dos capas líquidas, se rectifica tal
como está a la presión reducida de 100 mm de mercurio.

Después de eliminar el agua y el ácido fórmico, se
obtienen 142 g de destilado compuesto por 42 g de ciclodo-
30 decanona no transformada (0,23 moles) y 100 g de ω -dodecano



1 lactona (0,51 moles). el análisis del residuo (32 g) de-
muestra que está constituido principalmente por ácido
ω-formiloxidodecanoico (29 g, 0,12 moles) y ácido dodeca-
nodiico.

5 El destilado se trata con clorhidrato de semicarbazida
para eliminar la cetona al estado de semicarbazona. Así se
obtiene la ω-dodecanolactona pura:

P.e_l = 90 - 96° (bibliografía: p.e₁₀₋₁₁ = 130°)
n_D²² = 1,4709 (bibliografía: n_D²⁰ = 1,4702)
10 d₄²² = 0,9764 (bibliografía: d₂₀²⁰ = 0,974; d₄²⁰ = 0,9730
0,9807).

El cálculo de la reacción se establecerá así:

Ciclododecanona transformada: 0,77 moles = 77% de la cantidad
inicial.

15 Dodecanolactona: 0,51 moles, 66% del valor teórico .

Acido ω-formiloxidodecanoico: 0,12 moles, 15,5% del valor
teórico.

Rendimiento global en derivado del ácido ω-hidroxidodeca-
noico: 81,5% del valor teórico.

20 Acido dodecanodiico: 0,07 moles, 9% con respecto a la ceto-
na transformada.

En resumen el Primer Certificado de Adción que se so-
licita recaerá sobre las siguientes:

-REIVINDICACIONES-

25 1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal Nº 299133 por: procedimiento de preparación de
ε-caprolactonas y de acidos formiloxi-6 caproicos, carac-
terizadas porque comprende la preparación de ω-dodecanolac-
tona y acido ω-formiloxidodecanoico que consiste en hacer
30 reaccionar la ciclododecanona con agua oxigenada en presen-



1 cia de ácido fórmico en exceso, y después separarlos del
 medio de reacción por cualquier medio conocido.

 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas
 porque comprenden las características complementarias dadas
5 a continuación tomadas aisladamente o en todas sus combina-
 ciones técnicamente posibles:

 a) La relación molar H_2O_2 /ciclododecanona esta compren-
 dida entre 3 y 0,2,

10 b) la relación molar $HCOOH/H_2O_2$ esta comprendida entre
 1 y 10,

 c) se mezcla previamente el agua oxigenada y el ácido
 fórmico y se introduce en la mezcla la ciclododecanona,

 d) se opera según c) entre 0 y 40°C,

15 e) se introduce progresivamente agua oxigenada en una
 mezcla de ciclododecanona y ácido fórmico,

 f) se opera según e) entre 40 y 100°C.

 3. Se reivindica por último como objeto sobre el que
 ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se solici-
 ta: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
20 Nº 299.133 por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ϵ -CAPROLAC-
 TONAS Y DE ACIDOS FORMILOXI-6 CAPROICOS".

 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
 sente memoria descriptiva que consta de seis páginas mecano-
 grafiadas.

25

Madrid, 20 de agosto 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

30