

331182



P-32.782

D 48296 IVb/12 o

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER, entidad alemana establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt, Main, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE EPSILON-CAPROLACTONA Y DE SUS DERIVADOS ALCOHILICOS"



El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de épsilon-caprolactona y sus derivados alcohólicos a partir de las correspondientes ciclohexanonas por oxidación con ácidos percarboxílicos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono.

5

Es conocido preparar epsilon-caprolactona y sus derivados alcohólicos por oxidación de ciclohexanona o sus derivados alcohólicos con per-ácidos en disolventes orgánicos. Entre otras cosas, se ha descrito trabajar con ácido peracético anhidro o con monoperacetato de acetaldehído

10



en disolventes orgánicos inertes. El modo de trabajo ultimamente citado presupone la obtención de ácido peracético o de monoperacetato de acetaldehído a partir de acetaldehído con oxígeno molecular. Este procedimiento es muy costoso técnica y económicamente y proporciona ácido peracético en disolventes orgánicos, es decir mezclas que, a causa de la fácil inflamabilidad o explosividad, son difíciles de manipular. A causa de este factor de peligro aparece también indicado no escoger la concentración de ácido peracético, por ejemplo, en acetona o acetato de etilo, mayor que aproximadamente 25%. Como otra desventaja de la utilización de ácido peracético en disolventes orgánicos, que se prepara según el procedimiento antes citado, aparece la necesidad de tener que vender en el mercado el ácido acético que resulta como subproducto en el procedimiento de la transformación de ciclohexanona en caprolactona. Este procedimiento significa por lo tanto una producción conjunta de caprolactona y ácido acético.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de épsilon-caprolactona y de sus derivados alcohólicos por reacción de ciclohexanona o de sus derivados alcoholados con ácidos percarboxílicos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono, el cual está caracterizado porque se utilizan soluciones acuosas de los ácidos percarboxílicos alifáticos.

El hecho de que en este procedimiento se obtengan altos rendimientos en lactona y no aparezca ningún subproducto en cantidades dignas de mención, era sorprendente según el conocimiento del estado de la técnica ya que es conocido el hecho de que con las épsilon-lactonas se puede producir



con agua una total excisión del anillo de lactona para obtener ácidos hidroxicarboxílicos (véase Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie, tomo 6/2, pag. 780). De este comportamiento de la caprolactona frente a mezclas de reacción que
5 contienen agua, se ha de sacar necesariamente la conclusión de que es necesario excluir lo más cuidadosamente posible el agua en la reacción de ciclohexanona para obtener caprolactona con ayuda de ácidos percarboxílicos. Junto a la formación del ácido epsilon-hidroxi-caproico monómero hay que contar en presencia de agua además con la aparición de sus polí-
10 teres. A tal efecto hay que hacer referencia a Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie, tomo 6/2, pag. 780 donde se dice, que en la oxidación de cetonas cíclicas con ácido peracético para obtener lactonas en ausencia de impurezas
15 inorgánicas, de agua, de ácidos minerales o de sales, se puede evitar sensiblemente la formación de polímeros y de subproductos.

Tampoco se podía esperar el hecho de que se pudiera obtener caprolactona con altos rendimientos a partir de
20 ciclohexanona con ayuda de ácidos percarboxílicos acuosos evitando en gran parte la formación de subproductos.

Para la reacción se puede utilizar una solución acuosa del 20 al 75%, preferiblemente del 50 al 60%, de los ácidos percarboxílicos alifáticos.

25 Especialmente ventajosa se ha mostrado la utilización de ácido peracético acuoso aproximadamente al 60%, el cual puede ser obtenido por ejemplo según el procedimiento de la BAS 1.165.576 a partir de peróxido de hidrógeno y ácido acético con ayuda de un catalizador ácido. Aparte de la ciclohexanona para obtener las correspondientes lactonas. Como
30 grupos alcoholilo se entienden en el procedimiento según el in-



vento los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente los grupos metilo, que aparecen en el anillo en forma de uno o varios sustituyentes.

5 La ejecución de la reacción se puede efectuar de manera discontinua o continua. A este fin se hace afluir al ácido percarboxílico acuoso, preparado ventajosamente según la DAS 1.165.576 o la DAS 1.170.926 sobre la ciclohexanona, con la cual se mezcla homogéneamente el ácido percarboxílico de las concentraciones indicadas. La reacción se lleva
10 a cabo a temperaturas entre aproximadamente la temperatura ambiente y aproximadamente 100°C, ventajosamente entre aproximadamente 40 y aproximadamente 80°C. Ya que la reacción es exotérmica, se aconseja enfriar más o menos, dependiendo de la magnitud de la carga, La velocidad de reacción es rela-
15 tivamente grande, de manera que en general se puede contar con un rendimiento cuantitativo en un período de tiempo de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 minutos. Para evitar la formación indeseable de peróxido, que constituye un factor de peligro para el tratamiento, se utiliza de la manera
20 más conveniente un exceso de ciclohexanona sobre la cantidad teóricamente necesaria. El tratamiento es sencillo, ya que la mezcla puede ser separada fácilmente por rectificación, preferiblemente en vacío, en una columna de destilación. Para ayudar a la separación del agua incorporada con
25 el ácido percarboxílico se puede utilizar de la manera más conveniente un mayor exceso de ciclohexanona, que facilita la separación del agua por destilación. Como componente de más alto punto de ebullición se obtiene caprolactona en forma pura.

30 El procedimiento según el invento ofrece, al utili-



zar por ejemplo ácido peracético acuoso, las siguientes ventajas esenciales, en comparación con los procedimientos conocidos que se llevan a cabo utilizando ácido peracético en disolventes orgánicos.

5 La manipulación sin peligro del ácido peracético acuoso. La posibilidad de trabajar con concentraciones más altas en ácido peracético, por ejemplo de 60% en contraposición con 25%, lo cual al fin y al cabo tiene como consecuencia espacios menores de reacción y costos de inversión más limitados. El ácido acético resultante en la reacción
10 puede ser devuelto en circuito cerrado y con ello no significa ninguna carga inútil.

Ejemplo 1. - En un matraz de tres bocas con agitador, termómetro y embudo de goteo se disponen 490 g (5,0 moles) de ciclohexanona y se hacen reaccionar a 40°C en un espacio de 30 minutos con 315 g (2,5 moles) de ácido peracético acuoso (al 60,4% en peso). El calor de reacción es evacuado por refrigeración externa. Después de un período de
15 reacción ulterior de 2 horas a 40°C ha reaccionado al 95% del oxígeno activo. Para su tratamiento de la mezcla de reacción es alimentada por la parte media de una columna, en la cual a 35 torr la ciclohexanona hierve a reflujo. La ciclohexanona en exceso, el agua y el ácido acético son retirados en la cabeza de la columna y la solución remanente en el pié de la columna, de caprolactona en ciclohexanona,
20 es rectificadas en una nueva columna. Después de una fracción de cabezas de ciclohexanona se obtienen 229 y de épsilon-caprolactona = 80,4% de la teoría, p. de eb. a 0,7 mm : 67-68°

Ejemplo 2: 588 g (6,0 moles) de ciclohexanona son hechos reaccionar tal como se describe en el Ejemplo 1 con
30 383 g (3,0 moles) de ácido peracético acuoso (al 59,6% en



peso). La temperatura de reacción es de 70°C. Después de un período de reacción de 20 minutos en total a 70°C se ha consumido el 95% del oxígeno activo. El tratamiento se verifica tal como se describe en el Ejemplo 1. El rendimiento es de 272 g de épsilon-caprolactona = 79,5% de la teoría. P. de eb. a 0,2mm : 58-60°C.

Ejemplo 3: En un reactor tubular se introduce de manera continua a 70°C una mezcla de 235 g por hora de ciclohexanona y 153 g por hora de ácido peracético acuoso (al 59,6% en peso). El tiempo de permanencia es de 10 minutos. La salida del reactor está conectada con la parte media de una columna, en la cual la mezcla de reacción es tratada por destilación. Por la cabeza de la columna se retira de manera continua ciclohexanona. Esta solución es rectificada en una nueva columna. Después de un tratamiento de 25 horas han pasado en total 5880 g de ciclohexanona y 3830 g de ácido peracético acuoso (al 59,6% en peso). Como producto de reacción se obtienen 3100 g de caprolactona = 90,5% de la teoría. La mezcla de ciclohexanona, agua y ácido acético resultante como subproducto puede ser separada por destilación y se puede devolver la ciclohexanona. El ácido acético resultante puede ser aprovechado de nuevo para la preparación de ácido peracético a partir de ácido acético y de peróxido de hidrógeno.

Ejemplo 4: 392 gramos (4,0 moles) de ciclohexanona son hechos reaccionar, tal como se describe en el Ejemplo 1, con 349 gramos (2,0 moles) de ácido perpropiónico acuoso (al 51,6% en peso). La temperatura de reacción es de 60°C. Después de 35 minutos ha reaccionado el 95% del oxígeno activo. El tratamiento se verifica tal como se describe en el Ejemplo 1. Rendimiento: 188 g de épsilon-caprolactona = 82,5% de la

14 SEP



teoría.

5 Ejemplo 5: 392 gramos (4,0 moles) de ciclohexanona son hechos reaccionar y tratados con 367 g (2,0 moles) de ácido perisobutírico acuoso (al 56,6% en peso), tal como se describe anteriormente. Rendimiento 196 g de caprolactona = 85% de la teoría.

10 Ejemplo 6: 393 g (3,5 moles) de la mezcla de isómeros de la metilciclohexanona son hechos reaccionar tal como se describe precedentemente con 223 g (1,75 moles) de ácido peracético acuoso (al 59,6% en peso). El tratamiento tiene lugar en una columna, en la cual es etilbenceno en exceso hierve a 40 torr. La mezcla de reacción es introducida por la parte media de la columna y el agua, el ácido acético, la metilciclohexanona y el etilbenceno son retirados por la cabeza de la columna. Del pié de la columna se retira una solución metilcaprolactonas. Esta solución es tratada por destilación
15 en una nueva columna. Se obtienen 186 g = 82,8% de la teoría, de una mezcla de isómeros de la metilcaprolactona. P. de eb. a 0,3 mm : 66-73°C.

20 Ejemplo 7: 340 gramos (2,7 moles) de 3,4-dimetilciclohexanona son hechos reaccionar como 172 gramos (1,35 moles) de ácido peracético acuoso (al 59,6% en peso). El tratamiento se verifica tal como se describe en el Ejemplo 6. Como producto de reacción se obtienen 143 gramos de dimetilcaprolactona = 74,8% de la teoría. Punto de eb. a 0,8 mm: 80-84°C.
25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 25 de septiembre de 1965, bajo el nº D 48.296 IVb/12 o , se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
30

14 SEP 1960

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la preparación de épsilon-caprolactona y de sus derivados alcohólicos por reacción de ciclohexanona o de sus derivados alcoholados con ácidos percarboxílicos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque se utilizan soluciones acuosas de los ácidos percarboxílicos alifáticos.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque se trabaja con un exceso de ciclohexanona.

15 3.- Un procedimiento para la preparación de épsilon-caprolactona y de sus derivados alcohólicos.

Tal y como se ha descrito en el Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 SEP. 1960

P. A.
Albano de Riazuelo
Por Firm.