



PATENTE DE INVENCION

Your Case N° 849--Spain

333224

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de
compuestos oxiránicos".

==.==.==.==.==

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
residente en: 2 Park Avenue, New York, New York
10016, EE. UU. de A.

==.==.==.==.==

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la producción de compuestos de oxirano. Este invento se relaciona, especialmente, con la epoxidación de compuestos olefinicamente insaturados, al estado de su compuesto oxiránico corres-

5.



pondiente, mediante el empleo de agentes de epoxidación tales como peroxiboranos orgánicos.

5. La producción de compuestos de oxirano tales como óxido de etileno, óxido de propileno y análogos, es una cuestión de importancia comercial muy elevada. Con anterioridad se han propuesto distintos métodos para la producción de estos compuestos partiendo de precursores olefínicos. Por ejemplo, el óxido de etileno se obtiene comercialmente por la oxidación con oxígeno molecular de etileno mediante distintos catalizadores sólidos. Adicionalmente, se han desarrollado distintas técnicas para la epoxidación de olefinas tales como propileno, que implican la reacción catalítica de un hidroperóxido con la olefina.
10. A pesar del desarrollo previo de la tecnología en esta esfera, queda todavía muchísimo campo para la creación de nuevos métodos destinados a producir los valiosos compuestos oxiránicos. Este invento, como a continuación se describe, representa un nuevo método para la obtención de dichos compuestos.
15. Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un nuevo procedimiento para la epoxidación de compuestos olefínicamente insaturados, a su derivado oxiránico.
20. Constituye un nuevo objeto de este invento el proporcionar un procedimiento para la obtención de compuestos oxiránicos mediante la reacción de peroxiboranos orgánicos con compuestos olefínicamente insaturados.
25. Otros objetos de este invento se desprenderán
- 30.



de la descripción siguiente.

De acuerdo con este invento, se ha comprobado que los peroxiboranos orgánicos son agentes epoxidantes extremadamente eficaces para la conversión en los derivados oxiránicos, de compuestos olefínicamente insaturados. Especialmente, se ha observado que los peroxiboranos reaccionan fácilmente, en condiciones de reacción convenientes, con compuestos olefínicos para proporcionar buenos rendimientos y elevadas selectividades para el producto oxiránico.

De acuerdo con este invento, un compuesto olefínicamente insaturado se hace reaccionar con un peroxiborano alquílico o aralquílico, en fase líquida, y la mezcla de reacción resultante se trata por ejemplo por destilación, para separar un producto de compuesto oxiránico.

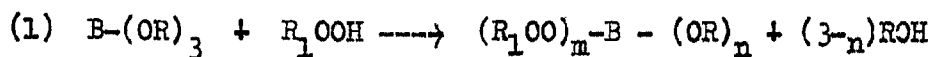
En cuanto a los materiales olefínicamente insaturados que se epoxidan de acuerdo con este invento, incluyen olefinas alifáticas y alicíclicas, sustituidas o insustituidas, que pueden ser hidrocarburos, ésteres, alcoholes, cetonas o éteres, o análogos. Los compuestos preferidos son los que tienen de 2 a 30 átomos de carbono y, con preferencia, como mínimo, 3 átomos de carbono. Constituyen olefinas representativas las siguientes: etileno, propileno, butileno normal, isobutileno, los pentenos, los metilpentenos, los hexenos normales, los octenos, los dodecenos, ciclohexeno, metilciclohexeno, butadieno, estireno, metil-estireno, viniltolueno, vinilciclohexeno, los fenilciclohexenos y similares.



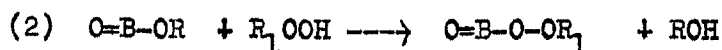
Pueden emplearse olefinas que contengan halógeno, oxígeno, azufre y sustituyentes análogos. Estas olefinas sustituidas están representadas por: alcohol alílico, alcohol metalílico, ciclohexenol, éter dialílico, metacrilato de metilo, oleato de metilo, metil vinil cetona, cloruro de alilo, y similares. En general todos los materiales olefínicos epoxidizados por métodos anteriormente empleados, pueden epoxidizarse de acuerdo con este procedimiento, incluso los polímeros olefínicamente insaturados.

Para este invento es esencial la reacción de la olefina con el peroxiborano. En general, existen dos modalidades de este invento que pueden emplearse con éxito, o sea, el compuesto olefínico puede reaccionar con peroxiborano previamente formado, y esta modalidad representa la aplicación preferida de este invento. Como variante, el peroxiborano puede formarse "in situ" introduciendo en la zona de epoxidación la olefina y los reactivos necesarios para formar el peroxiborano.

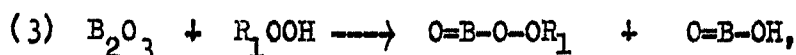
Los peroxiboranos que constituyen un reactivo en el procedimiento de este invento, son aquellos compuestos que tienen un radical orgánico peroxidado (R_1OO-) directamente acoplado a un átomo de boro. Muy adecuadamente, el peroxiborano se forma haciendo reaccionar un hidroperóxido orgánico con ácido bórico, con óxido de boro o con un alcoxiborano. Estas reacciones productoras de peroxiborano, pueden representarse por las ecuaciones siguientes:



5. en las que m es un entero de 1 a 3; n , un entero de 0 a 2, y $m + n = 3$; R es H o un radical alquílico inferior de 1 a 6 átomos de carbono, y R_1 es un radical alquílico, arílico, alcarílico o aralquílico, con 2 a 30 átomos de carbono;



en la que R y R_1 son como antes se ha indicado; y



10. siendo R_1 como antes se ha dicho.

Para detalles referentes a la preparación de los peroxiboranos puede consultarse la Solicitud Pendiente (Caso 851) de los mismos Solicitantes presentada con la misma fecha.

15. Constituyen ejemplos específicos de peroxiboranos susceptibles de emplearse en este invento: dimetoxi-alfa feniletilperoxiborano, metoxi-di alfa feniletilperoxiborano, tri-alfa feniletilperoxiborano, alfa feniletilperoxiboroxina, los correspondientes alfa, 20. alfa dimetilperoxiboranos, los correspondientes compuestos epoxi, n-propoxi, i-propoxi, di-terciario butoxi-terciario butilperoxiborano, terciario butoxi-di-terciario butilperoxiborano, tri-terciario butilperoxiborano, terciario butilperoxiboroxina, y similares.

25. Pueden representar boratos de partida adecuados para las reacciones anteriores; los siguientes; tri-etoxiborano, tri-terciario butoxiborano, tri-normal



propoxiborano, ácido ortobórico, ácido metabórico, óxido de boro, metilboroxina, butoxiboroxina terciaria, y análogos.

- Los hidroperóxidos orgánicos adecuados en las
5. reacciones anteriores, son compuestos de la fórmula R_1OOH en la que R_1 es como antes se describe. Son representativos de hidroperóxidos preferidos, el hidroperóxido de butilo terciario, el hidroperóxido de cumeno (alfa, hidroperóxido de alfa dimetilbencilo) el hidroperóxido de etilbenceno (hidroperóxido de alfa fenil-etilo), el hidroperóxido de ciclohexilo, el hidroperóxido de bencilo, el hidroperóxido de tetralilo y similares.
- 10.

- En la producción de peroxiboranos por las
15. reacciones anteriores, las reacciones se llevan a cabo convenientemente a temperaturas de 40 a 175°C, utilizando presiones de 0,068 a 3,408 atmósferas. Las proporciones molares de los reactivos expresadas en moles de hidroperóxido por átomo de boro, están con preferencia comprendidas entre 1:10 y 10:1, y muy adecuadamente, entre los límites de 1:2 a 2:1. Es posible obtener peroxiboranos con 1 a 3 grupos peróxido por átomo de boro, y todos estos compuestos son útiles en la aplicación práctica de este invento.
- 20.

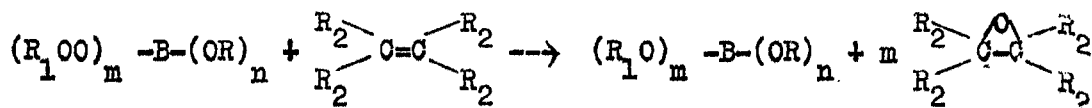
- Además de lo anterior, pueden formarse peroxiboranos análogos mediante la reacción de hidroperóxidos orgánicos con tricloruro de boro. En general se emplean condiciones de reacción análogas.
- 25.

- Análogamente, aunque con menor preferencia, los peroxiboranos pueden prepararse por la auto-oxida-
- 30.

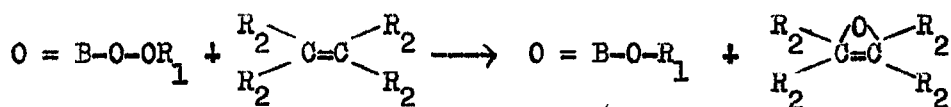


ción con oxígeno molecular, de boratos de trialquilo tales como borato de trimetilo, borato de triterciario-butilo y similares.

Al aplicar este invento, el peroxiborano se hace reaccionar con la olefina, de acuerdo con las reacciones generales siguientes:



y



en las que R, R₁, m y n son como antes se indicó y R₂' son, iguales o distintos, H o grupos hidrocarburos sustituidos o no, que tengan de 1 a 20 átomos de carbono.

10. La mezcla de reacción se trabaja para la recuperación del óxido de olefina. Una ventaja sobresaliente de este invento es que el borato, coproducto de la epoxidación, puede recuperarse convenientemente y usarse de nuevo en epoxidaciones posteriores. Además,
15. pueden producirse coproductos muy valiosos, tales como glicoles.

- Por ejemplo, cuando R y R₁ son iguales, el borato de la epoxidación puede usarse de nuevo directamente en la reacción con hidroperóxido adicional,
20. para formar peroxiborano.



Cuando R_1 y R son distintos, por ejemplo, cuando R es alquilo inferior y R_1 es aralquilo, el borato de aralquilo de la epoxidación, puede convertirse por alcoholólisis en borato alquílico inferior (con preferencia metílico) y alcohol etílico, Este borato alquílico inferior, puede hacerse reaccionar luego con hidroperóxido, para para producir peroxiborano adicional. El alcohol aralquílico puede convertirse, por hidrogenólisis, en aralcano, y éste oxidado, en hidroperóxido para su uso posterior en la producción de peroxiborano. Como variante, el alcohol aralquílico puede deshidratarse al estado de estireno, coproducto valioso del procedimiento.

En la práctica preferida de este invento, el peroxiborano previamente formado se hace reaccionar con la olefina. En otro caso, la formación de peroxiboranos puede realizarse "in situ".

En la modalidad que implica la formación "in situ" es generalmente necesario eliminar el alcohol o agua, coproducto de la reacción de formación de peroxiborano. Esta eliminación es necesaria para asegurar la formación de cantidades efectivas de peroxiborano. En esta modalidad, los reactivos han de elegirse para asegurar la eliminación fácil del coproducto agua o alcohol citado. Esto implica la consideración del sustituyente alquilo en el éster de ácido bórico reactivo, a fin de que pueda eliminarse fácilmente el alcohol correspondiente, por ejemplo, por destilación. Frecuentemente es ventajoso proporcionar un material inerte en la mezcla de reacción, que ayuda a separar el alcohol o



el agua, por desintegración o azeotropismo. Las cantidades adecuadas de compuesto de boro, son 0,3 mol a 10 mol, por mol de hidroperóxido.

- El peroxiborano puede usarse en cantidades estequiométricas o catalíticas. En los procedimientos catalíticos, se proporciona un exceso de hidroperóxido que reacciona continuamente con el alcoxiborano, para regenerar cantidades adicionales de peroxiborano. Por ejemplo, en el sistema que implica la reacción entre
5. triciclohexilperoxiborano y hexadeceno-2, puede combinarse una cantidad catalítica de tri-ciclohexiloxiborano, con un exceso de hidroperóxido de ciclohexilo, y hexadeceno-2. Separando por destilación el ciclohexanol del sistema, el tri-diclohexiloxiborano resultante de la
10. epoxidación, puede hacerse reaccionar con nuevas cantidades de hidroperóxido, para producir nuevo reactivo peroxiborano. Las cantidades adecuadas de compuesto de boro son de 0,0001 moles a 0,3 moles, por mol de hidroperóxido en dicho catalizador.
- 15.
20. Aunque es generalmente deseable aumentar la concentración de peroxiborano por retirada del agua, cuando el ácido metabórico es un reactivo, o por eliminación del alcohol cuando el alcoxiborano, es un reactivo, esto no es necesario en ciertos sistemas. Por
25. ejemplo en sistemas en los que se emplee un hidroperóxido terciario junto con un alcoxiborano derivado de un alcohol terciario, se forma alquilperoxiborano suficiente sin retirada simultánea de alcohol. El alcoxiborano, puede emplearse de este modo en cantidades de
30. 0,0001 moles a 10 moles, por mol de hidroperóxido, para



conseguir una reacción satisfactoria sin eliminar agua o alcohol. Son ejemplos de sistemas de esta naturaleza: t-butilhidroperóxido + tri-t-butoxiborano y alfa alfa dimetilbencilhidroperóxido + tri-alfa alfa dimetilbencil-oxiborano.

5.

Las condiciones para la epoxidación implican en general temperaturas de 50 a 200° con preferencia de 90 a 150° C, y presiones de 0,340 a 68 atmósferas.

EJEMPLO 1 -

10.

Un peroxiborano reactivo de epoxidación, se prepara por la reacción de tri-metoxiborano con hidroperóxido de etilbenceno. Este último es una solución al 12% en etilbenceno y el trimetoxiborano en proporciones molares de 1 a 5 se combina y reacciona a temperaturas de 70-80°C y a una presión de 0,340 atmósferas. Durante la reacción, se destila de la zona de reacción una mezcla de alcohol metílico y tri-metoxiborano. Este destilado se condensa, y el tri-metoxiborano se separa y se devuelve a la zona de reacción.

15.

20.

La reacción se continúa hasta que prácticamente todo el hidroperóxido se convierte en un borato, determinado por recuperación de 1 mol de metanol por mol de hidroperóxido reactivo.

25.

La mencionada solución que contiene peroxiborano, se combina luego con propileno en una zona de epoxidación y se hace reaccionar a una temperatura de 115°C y a una presión de 44,2 atmósferas. Las proporciones molares de peroxiborano a propileno son de 1 a 15. Después de 4 horas de reacción la conversión de peroxiborano es del 94% con la selectividad de reacción a óxidos y propileno del 55% sobre la base de

30.



peroxiborano convertido.

- La mezcla de reacción resultante se destila para separar los distintos componentes. El óxido de propileno destilado, comprende un producto del procedimiento. El propileno sin reaccionar se recupera y se hace reciclar de nuevo. El peroxiborano se reduce casi completamente por la reacción de epoxidación, a un alcoxiborano mezclado. Este material se recupera y se trata con un exceso de alcohol metílico, después de lo cual se somete a una temperatura de 70°C en condiciones en las que todo el borano se convierte en trimetoxiborano que se retira como azeotropo con metanol y alfa feniletanol. El tri-metoxiborano se hace retornar a la etapa de formación de peróxido después de la separación del metanol. El alfa feniletanol se deshidrata sobre catalizador de óxido de titanio para formar estireno, coproducto del procedimiento.

Ejemplo 2 -

- Una solución de 1,0 mol de tri-etoxiborano y 0,5 mol de hidroperóxido de etilbenceno, en una mezcla disolvente constituida esencialmente por 9 moles de etilbenceno y 9 moles de ciclohexano, se destila en un aparato de cristal, a la presión atmosférica, utilizando una columna de Oldershaw, de 20 platillos con una relación de reflujo de 10:1 aproximadamente. El destilado, punto de ebullición 65-80°C se comprueba que contiene 0,5 mol de etanol, y el resto, ciclohexano. El contenido residual del recipiente, incluye borato sin reaccionar y una retención de 98% del contenido de peróxido de la alimentación predominantemente en forma de



dietoxi-alfa-feniletilperoxiborano.

La solución de peroxiborano así obtenida, se emplea en una serie de ensayos de epoxidación distintos. La Tabla siguiente indica las condiciones de re-

5. acción así como los resultados obtenidos

TABLA 1

| Ensayo | Mili- moles de ole- fina | Peroxi- borano milimo- les de oxígeno peroxi- dico | Tiempo de re- acción en ho- ras | Tempera- tura de reacción °C | Concentra- ción de O ₂ peroxídico en la ali- mentación. Milimoles/ g | % de con- versión de oxígeno peroxi- dico | % de se- lectivi- dad para epóxido |
|--------|----------------------------------|--|---|---------------------------------------|---|---|---|
| 1 | nin- guna | 15 | 2 | 100 | 0.50 | 0 | 0 |
| 2 | pro- pile- no 219 | 15 | 2 | 100 | 0.38 | 57 | 21 |
| 3 | 2-me- til-2- buteno 200 | 15 | 2 | 100 | 0.34 | 88 | 87 |
| 4 | 2-me- til-2- buteno 200 | 12 | 2 | 100 | 0.28 | 80 | 90 |
| 5 | Pro- pile- no 209 | 16 | 2 | 115 | 0.40 | 67 | 53 |

EJEMPLO 3 -

Aclara la formación in situ de peroxiborano y la epoxidación con cantidades molares de compuesto de boro.

10.

A 500 g de una solución al 4% de hidroperóxido



- de ciclohexilo en ciclohexano (0,173 moles) se añaden 11,7 g (0,08 mol) de tri-etoxiborano y 78,5 g (0,7 mol) de octeno-2. La mezcla se calienta a reflujo en una columna de destilación y se destila una mezcla de etanol y ciclohexano en la parte superior. Después de 6 horas, la conversión de peróxido es el 75% y la selectividad a 2,3 epoxioxano es el 68%.

EJEMPLO 4 -

10. Aclara la formación in situ de peroxiborano y la epoxidación con una cantidad catalítica de compuesto de boro.

15. Una solución que contenga 5% en peso de hidropéroxido de ciclohexilo en dodeceno-1, se prepara por adición de una solución de ciclohexano de hidropéroxido de ciclohexilo en la olefina y la destilación en vacío para eliminar el ciclohexano. A esta solución se añade ciclohexiloxiboroxina, en la relación de 0,02 mol de boro por mol de hidropéroxido. La mezcla se calienta a 115°C en vacío durante 3 horas, mientras se destila continuamente ciclohexanol de la mezcla. La conversión de peróxido se comprueba que es el 60% y la selectividad, a 1,2 epoxidodecano, el 49%.

20. Una reacción análoga en la que la solución se calienta a 115°C durante 3 horas sin separación de alcohol proporciona solamente una conversión del 20% de peróxido.

EJEMPLO 5 -

30. Aclara el empleo del ácido metabórico en una epoxidación. A 500 g de una solución al 10% de hidropéroxido de ciclooctilo en ciclooctano (0,343 mol) se



agregan 190 g (1,7 moles) de cicloocteno y 0,2 mol de ácido metabórico. La mezcla se somete a reflujo con agitación a unos 400 mm (110°C) en un separador de agua y el hidrocarburo se devuelve al reactor. Después de 6 horas, la conversión de peróxido se comprueba que es el 88% y la selectividad para el epoxicicloocteno, de 76%. Una reacción idéntica, en la que se omite el ácido metabórico de una conversión de peróxido del 16% solamente y menos del 40% de selectividad para el epóxido.

10. EJEMPLO 6 -

Este ejemplo aclara la reacción catalítica con formación de peroxiborano in situ, y sin eliminación de compuesto hidroxílico.

15. En todos los ensayos, se epoxidiza una olefina en una bomba de acero de 75 cc. En los ensayos 6 a 10, se usa benceno como disolvente y se epoxida propileno a óxido de propileno. En los ensayos 11 y 12, el disolvente que se emplea es el ciclohexeno y el ciclohexeno se epoxidiza a óxido de ciclohexeno. El ensayo 13 se facilita para fines de comparación.

20. En cada ensayo una mezcla del disolvente, hidroperóxido de butilo terciario, la olefina y terciario-butoxiborano, se carga en la bomba y se hace reaccionar a la temperatura y durante el tiempo indicados. En los ensayos 6 a 10, la concentración de hidroperóxido en la mezcla de carga era de 6% en peso, mientras que en los ensayos 11 y 12 era de 4,4% en peso. La conversión a que se refiere la Tabla siguiente, es la de hidroperóxido, y la selectividad es la del óxido de olefina sobre la base de hidroperóxido.

25.

30.



Los resultados se indican en la Tabla siguiente:

TABLA 2

| Ensayo | Hidroperóxido, milimoles | Butoxiborano, milimoles | Relación molar olefina/hidroperóxido | Temperatura de reacción, °C | Tiempo de reacción, horas | % de conversión | % de selectividad |
|--------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|
| 6. | 27 | 2.7 | 16/1 | 115 | 2 | 19.8 | 30.2 |
| 7. | 27 | 27 | 16/1 | 115 | 2 | 29.3 | 44.5 |
| 8. | 27 | 54 | 16/1 | 115 | 2 | 46.1 | 36.5 |
| 9. | 27 | 54 | 16/1 | 115 | 2 | 29.8 | 33.0 |
| 10. | 27 | 2.7 | 16/1 | 125 | 2.5 | 24.0 | 41.0 |
| 11. | 27 | 2.7 | 16/1 | 125 | 2.5 | 96.5 | 73.0 |
| 12. | 27 | 2.7 | 16/1 | 125 | 2.5 | 90.0 | 69.6 |
| 13. | 27 | - | 16/1 | 115 | 2 | 4.7 | - |

Los resultados anteriores indican claramente que aún a concentraciones molares reducidas del alcoxi-
5. borano, se consiguen elevadas conversiones de hidroperóxido y rendimientos de óxido de olefina.

En esta Memoria se ha utilizado la nomenclatura moderna. Así, los ésteres de ácido ortobórico se
10. han llamado alcoxi-
boranos (por ejemplo tri-metoxiborano, en lugar de tri-metilborato) y los ésteres de ácido metabórico se han denominado alcoxi-
boroxinas (por ejemplo tri-metoxiboroxina, en lugar de metaborato de metilo).

15. A este respecto, en las ecuaciones indicadas, el ácido metabórico y el éster del mismo, para mayor



sencillez se han escrito en forma monomera. Se cree que estos materiales existen en forma de trimeros cíclicos.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del

5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
10. se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 29 de noviembre de 1965, Ser. Nº 510.406, acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la preparación de compuestos oxiránicos"; caracterizándose por lo siguiente:
 - 1ª.- Procedimiento para la preparación de com-
 20. puestos oxiránicos, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto olefínicamente insaturado, elegido del grupo compuesto por olefinas alifáticas y alifáticas, sustituidas e insustituidas, que pueden ser hidrocarburos, ésteres, alcoholes, cetonas o éteres,
 25. con un peroxiborano alquílico o aralquílico, que tiene un radical orgánico peroxidado (R_1OO-) directamente acoplado a un átomo de boro, en él R_1 es un radical alquílico, arílico, alcarílico o aralquílico.
 30. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto olefínicamente



insaturado es propileno, y el peroxiborano es alfa-feniletilperoxiborano.

3ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos oxiránicos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

5.

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

Madrid,

HALCON INTERNACIONAL, INC.-

10 NOV. 1966

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados: F. Hernández Ruiz