

336114 26



336114

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10, rue du Général Foy, PARIS. (8e).-

FRANCIA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
EPSILONCAPROLACTONA".

Prioridad: Patente francesa n.º P.V. 49397 del 12-2-66.



336 114

La epsiloncaprolactona es un compuesto muy interesante, susceptible de polimerizar o de copolimerizar, con epóxidos por ejemplo, proporcionando productos de pesos moleculares elevados, utilizables en el terreno de las resinas y de las fibras sintéticas, etc.

5 Ahora bien, si existen procedimientos de fabricación, especialmente por oxidación de la ciclohexanona con un perácido orgánico, que proporcionan epsiloncaprolactona con buenos rendimientos, se obtienen, incluso en este caso, cierta cantidad de sub-productos de solvólisis o de polimerización de la caprolactona, inutilizables en tal estado.

10 Mucho más numerosos son los procedimientos que no proporcionan más que estos productos de solvólisis o de polimerización y que, pese a los rendimientos químicos de formación de derivados del ácido epsilon-hidroxicaproico a veces satisfactorios, son de menor valor por el hecho de que no permiten el acceso a la propia caprolactona. Esto es así en cuanto a los procedimientos de oxidación de la ciclohexanona por los perácidos minerales, a los procedimientos de transposición de productos de autooxidación del ciclohexanol en ácidos minerales o ácido fórmico, etc. Por otra parte, la oxidación del ciclohexano en ciclohexanol y ciclohexanona por el oxígeno proporciona cantidades no despreciables, dada la importancia industrial de estos procedimientos, de sub-productos ácidos en los cuales figuran el ácido epsilon-hidroxicaproico y su poliéster.

15 La solicitante ha comprobado que los ésteres y poliésteres del ácido epsilon-hidroxicaproico pueden transformarse en epsiloncaprolactona mediante caldeo en ciertas condiciones. El presente invento, debido a los trabajos de los Sres. Arsène ISARD, André LANTZ y Francis WEISS, se relaciona por tanto con un procedimiento de preparación de epsiloncaprolactona a partir de ésteres o de poliésteres del ácido epsilon-hidroxicaproico, por caldeo de estos últimos entre 150 y 350°C aproximadamente con una cantidad catalítica de un compuesto

20

25

30



336114

básico.

Las primeras materias que pueden utilizarse en el procedimiento pueden obtenerse de cualquier manera conocida, ya sea directamente en el curso de una reacción de oxidación de ciclohexanol o de ciclohexanona por ejemplo, tales como las que acaban de describirse, o bien por una transformación adecuada de los productos de tal reacción. A título de ejemplo, puede transformarse un ácido épsilon-aciloxicaproico en un épsilon-hidroxicaproato de alquilo, por alcoholólisis, como se describe en la patente francesa No. 1,368.139 del 24 de Abril de 1963 de la solicitante, o bien preparar un mismo épsilon-hidroxicaproato de alquilo, por alcoholólisis del conjunto de los productos de oxidación de la ciclohexanona por un perácido, así como se describe en la patente americana No. 2,904.584, del 5 de Marzo de 1956 por ejemplo. Para estas reacciones de alcoholólisis se utiliza con preferencia, por razones económicas, un alcohol saturado de bajo peso molecular que posea aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono. También puede transformarse un ácido épsilon-aciloxicaproico en poliéster, por caldeo con una pequeña cantidad de un ácido fuerte; un ejemplo de tal poliesterificación se describe en la patente francesa No. 1,400.437, del 1º de Abril de 1964 de la solicitante.

El agente catalítico se escoge entre los compuestos que poseen un carácter de catalizador básico. A título de ejemplo citaremos: hidróxidos, óxidos, carbonatos, cianuros, alcoholatos, acetatos, propionatos de metales alcalinos o alcalino-térreos, magnesio, cinc, cadmio, aluminio, titanio, plomo, estaño, antimonio, sales básicas tales como por ejemplo carbonatos o acetatos básicos de cobre o de plata, etc.

La aplicación del procedimiento es muy simple: se calienta el producto a tratar con 0,1 a 20% en peso aproximadamente de compuesto básico a la temperatura de 150-350°C, con preferencia 180-300°C,

336114



5 durante el tiempo necesario para la transformación, que es generalmen-
te del orden de algunos minutos a algunas horas. Se opera con prefe-
rencia a presión reducida, por ejemplo 0,1 a 200 mm Hg, con el fin de
destilar los productos de la reacción a medida que se forman. Cuando
10 se utiliza un poliéster, la casi totalidad del producto de la reacción
está constituida por la propia caprolactona. En cambio el empleo de
un hidroxicaproato de alquilo conduce a la producción conjunta del al-
canol correspondiente y de la caprolactona. En este caso, puede lle-
varse a cabo facultativamente un caldeo progresivo para destilar pri-
mere el alcohol, y destilar la caprolactona después de haber elimina-
do una parte o la totalidad del alcohol.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el pro-
cedimiento según el invento.

Ejemplos 1 a 10:

15 En estos ejemplos se utilizó un poliéster de ácido épsilon
hidroxicaproico cuyo peso molecular medio, determinado por crioscopia,
era de 1800-1850.

20 Según el ejemplo 1, se colocaron 40 g de poliéster y 2 g
de carbonato potásico en un globo de destilación, a una presión de 1
mm de mercurio. Se llevó la temperatura a 270°C, en el espacio de una
hora, y después se mantuvo la temperatura entre 270-300°C durante me-
dia hora. Se obtuvieron, junto a 2 g de sub-productos ligeros, 33 g
de caprolactona destilada al 99% de pureza (rendimiento 83%). Quedó
un residuo de 4 g, comprendido el catalizador.

25 Según los ejemplos 2 a 10, las pruebas fueron conducidas
como la del ejemplo 1 con 40 g de poliéster haciendo variar la natura-
leza o la cantidad de catalizador, o el régimen de caldeo. Los resul-
tados se recogen en la tabla que sigue.

30



336114

Prueba núm.	Catalizador	Condiciones de la reacción	Caprolactona destilada		
			Peso en g	Porcen- taje	Rendi- miento en %
5	Cianuro potásico (2 g)	1 h (hasta 230°C)	32	99	80
		1 h (230-300°C)			
10	Oxido de magnesio (2 g)	1 h (hasta 230°C)	33	97	80
		3/4 h (230-260°C)			
.	Oxido de cinc (0,4 g)	1/2 h (hasta 240°C)	35	98	86
		1,5 h (240-300°C)			
15	" " (1,2 g)	"	36,5	98,5	90
		"	36,5	99	91
		"	36,5	97	89
		"	36	96,5	87
20	Carbonato de cadmio (2 g)	1 h (hasta 200°C)	36	97,5	88
		1,5 h (200-300°C)			
10	NaOH (2 g)	1 h (hasta 240°C)	26	98	63
		1,5 h (250-270°C)			

Ejemplo 11:

25

Se calentaron 40 g de épsilon-hidroxicaproato de metilo y 2 g de óxido de cinc durante una hora a 170-180°C a una presión de 50 mm de mercurio, y después durante una hora y media a 250-300°C, a una presión de 0,1-1 mm de mercurio. Se obtuvieron así 7 g de productos volátiles, principalmente el metanol liberado por la reacción, y 26 g de épsilon-caprolactona al 98,5% (82,5% de rendimiento teórico). Quedó un residuo de 7 g.

30



En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de preparacion de epsiloncaprolactona que consiste en caldear entre 150 y 350°C aproximadamente de los ésteres o poliésteres del ácido épsilon-hidroxicaproico, en presencia de un compuesto básico como catalizador.

2. Un procedimiento de preparacion de epsiloncaprolactona caracterizado por los puntos siguientes:

10 a) el compuesto básico se escoge entre los hidróxidos, - óxidos, carbonatos, cianuros, alcoholatos, acetatos, propionatos, metales alcalinos o alcalino-térreos, magnesio, cinc, cadmio, aluminio, titanio, plomo, estaño, antimonio, o entre sales básicas tales como - por ejemplo los carbonatos o acetatos básicos de cobre o de plata;

15 b) el compuesto básico se emplea a razón de 0,1 a 20% — aproximadamente en peso del éster o del poliéster;

c) la temperatura se fija con preferencia entre 180 y 300°C;

d) se opera a presión reducida;

20 e) se destilan los productos de la reacción a medida que - se forman;

f) en el caso de un éster se regula el caldeo para destilar en primer lugar el alcohol.

25 3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE EPSILONCAPROLACTONA".

336114

26 EN



Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de siete páginas mecanografiadas.

Madrid, 26 Enero, 1967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20