

-2



7 2 0 5

336385

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN.

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

FRANCIA.-

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE EPSILON-

CAPROLACTONAS!!

Prioridad: Patente francesa n.º PV 48.652 del 7-2-66

IG.

-1-



En la patente española 299.133, la solicitante ha descrito un procedimiento de preparación de épsilon-caprolactonas por oxidación de una ciclohexanona por medio de ácido perbórmico.

5 En el curso de esta reacción se producen pequeñas cantidades de peróxidos de ciclohexanona que son poco solubles en el medio de reacción y pueden precipitar en parte en estado cristalizado. Con motivo de lo expuesto se producen ciertos inconvenientes durante la explotación del procedimiento en continuo, en reactores sucesivos, toda vez que estos cristales pueden provocar taponamientos en las partes estrechas de los circuitos, en particular en las tuberías que unen los diferentes reactores entre sí. Por otra parte, estos cristales tienen a veces tendencia a adherirse a las paredes de los recipientes, acelerando así el proceso de taponamiento ya citado, a la vez que disminuyen la eficacia de la refrigeración de la masa reactiva cuando se forman estos depósitos sobre las superficies de los elementos de refrigeración.

10

15

Otro inconveniente como resultado de la presencia de estas pequeñas cantidades de peróxidos, cristalizadas o disueltas, es que éstas se encuentran en la caprolactona bruta, tras su extracción del medio por un disolvente o por destilación de ácido fórmico y de agua, y pueden sufrir una brusca descomposición térmica en el curso de la destilación final de la caprolactona.

20

El presente invento, que constituye perfeccionamientos al procedimiento de la patente anterior, evita estos inconvenientes. Estos perfeccionamientos se basan en la comprobación imprevista de que ciertos disolventes comunes de la épsilon-caprolactona y de los peróxidos de ciclohexanonas que, según la patente principal, se utilizan como agentes de extracción de una épsilon-caprolactona impura que contiene los peróxidos formados, pueden utilizarse de tal forma que extraigan selectivamente los peróxidos del medio reactiva

25

30

336385



5 vo. Los perfeccionamientos según el presente invento consisten en efectuar la reacción de oxidación de las ciclohexanonas por ácido per-
fórmico en medio acuoso en presencia de disolventes de la épsilon-
caprolactona y de los peróxidos de la ciclohexanona, inertes y no mis-
cibles o poco miscibles en el medio reactivo, empleados en cantidad
igual a 0,1 a 1 vez la cantidad ponderal de ácido fórmico aplicada,
gracias a lo cual se extraen los peróxidos de ciclohexanonas esencial-
mente del medio reactivo si bien la épsilon-caprolactona permanece
sensiblemente en el medio.

10 Entre los disolventes que pueden utilizarse figuran en particular los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, así como sus derivados halogenados o nitrados. Citemos por ejemplo el pentano, el hexano, el n-heptano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno, los xilenos, el cloruro de metileno, el cloroformo, el te-
15 tracloruro de carbono, el dicloroetano, el tricloroetileno, el tetra-
cloroetileno, los derivados clorofluorados del metano y del etano, por ejemplo el trifluorotricloroetano, el clorobenceno, los dicloro-
bencenos, el nitrobenzono, etc.

20 En la utilización del procedimiento debe tenerse en cuenta que se efectúa simultáneamente una reacción y una operación de ex-
tracción líquido-líquido. Así puede considerarse el conjunto de los reactores como una fase única de extracción, cuando se añade el di-
solvente con los reactivos, para no decantarlo sino al final de la
reacción. En este caso puede ser oportuno proceder a una o varias ex-
25 tracciones suplementarias con una nueva cantidad de disolvente. Otra
forma de realización, cuando la reacción se efectúa en una serie de reactores graduados, consistente en añadir a cada uno de ellos un de-
cantador, y en separar las fases a la salida de cada reactor. Enton-
ces puede añadirse disolvente puro en cada fase, o mejor operar a
30 contra-corriente, introduciéndose el disolvente en el último reactor,



e introduciéndose de nuevo la solución de peróxido de este disolvente, separada en el último decantador, en el penúltimo reactor, y así sucesivamente.

5 Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el procedimiento según el invento. (Las partes de los diversos compuestos indicados se entienden en peso).

EJEMPLO 1

10 Se mezclaron 48,5 partes de una solución acuosa de agua oxigenada con 348 partes de ácido fórmico al 99%, o sea un mol de H_2O_2 por 7 moles de HCO_2H . Después de haber mantenido esta mezcla a 20°C durante 2 horas, se introdujeron progresivamente, a la misma temperatura, 98 partes de ciclohexanona y 128 partes de tetracloruro de carbono. Al cabo de una hora se decantó: la solución de tetracloruro de carbono contenía 7,3 partes de peróxidos de ciclohexanona y 1,2

15 partes de caprolactona. Tres nuevas extracciones, efectuadas cada vez con 64 partes de CCl_4 , permitieron eliminar además 1,7 parte de peróxidos, produciendo por otra parte 1,6 parte de caprolactona. Después de este tratamiento, el medio reactivo tenía menos de 0,05% en peso de peróxidos. Se extrajo entonces la caprolactona mediante diez extracciones sucesivas con 150 partes de benceno en cada extracción.

20 Después de la neutralización y evaporación de estos extractos se obtuvieron, por destilación a 70-75°C bajo 1 mm de Hg, 94 partes de caprolactona (82,5% del rendimiento teórico).

EJEMPLO 2

25 Se utilizó un aparato continuo, constituido por cuatro reactores agitados, dispuestos en cascada. Los decantadores colocados a la salida de los segundo, tercero y cuarto reactores, permitieron separar el extracto peroxidico de cada uno de estos reactores. Las cifras que se facilitan a continuación se entienden partes por hora

30 en peso. Se alimentaron, en el primer reactor, destinado a formar

336385



5

10

15

20

25

30

cierta cantidad de ácido perfoómico y con una duración de reacción de 2 horas, 24,3 partes de una solución acuosa al 70% en peso de agua oxigenada, y 174 partes de ácido fórmico a 99-100%. La mezcla resultante se deslizó al segundo reactor que se alimentó, además, con 49 partes de ciclohexanona y 64 partes de disolvente constituido por tetracloruro de carbono. Entre el segundo y tercer reactor se decantó la fase de tetracloruro de carbono y se introdujeron 32 partes de tetracloruro de carbono puro en el tercer reactor. Se procedió asimismo a la fase siguiente, es decir, que se decantó el extracto del tercer reactor y se alimentó el cuarto con 32 partes de tetracloruro de carbono puro. La temperatura, en los reactores y decantadores, se mantuvo a 20°C.

El análisis dió los resultados siguientes: la solución de tetracloruro de carbono decantada después del segundo reactor contenía 5,7% en peso de peróxidos, y los extractos unidos del tercero y cuarto reactor contenían 1,3% de los mismos. Estas soluciones contenían además 1% de caprolactona. La mezcla reactiva que salió del decantador del cuarto reactor contenía menos de 0,05% de peróxidos, junto a la épsilon-caprolactona presente a razón de 19,2% en peso.

Esta mezcla se envió a continuación a un evaporador que funcionaba a la presión de 50 mm Hg, donde se separó de manera continua el agua, el ácido fórmico y la ciclohexanona que no había reaccionado, en una mezcla que destiló a 60-65°C. Al pie del evaporador, se mantuvo una temperatura aproximada de 120°C y se trasegaron, al estado líquido, 55 partes de una mezcla que contenía, además de la caprolactona, ácido épsilon-formiloxi-caproico y poliésteres. La caprolactona pura se obtuvo después por una nueva destilación de esta mezcla a presión reducida.

EJEMPLO 3

Se operó en el mismo aparato que en el ejemplo 2, pero

336385



5

10

15

20

25

30

utilizando el método de extracción a contra-corriente. El primer reactor fue alimentado con 24,3 partes de una solución acuosa al 70% en peso de agua oxigenada y con 116 partes de ácido fórmico al 99%. En el segundo reactor se introdujeron, además de la mezcla procedente del primero, 49 partes de ciclohexanona y una solución de peróxidos en la ciclohexanona extraída del decantador colocado después del tercer reactor. Este tercer reactor fue a su vez alimentado con la mezcla reactiva procedente del segundo reactor y decantada a su salida y con la solución ciclohexánica de peróxidos decantada en el decantador colocado a la salida del cuarto reactor. Este último, en fin, fue alimentado por la mezcla reactiva procedente del tercer reactor y decantado a su salida y por 32 partes de ciclohexano.

La solución de peróxidos en la ciclohexanona fue extraída del decantador colocado a la salida del segundo reactor; contenía 18% en peso de peróxidos de ciclohexanona, así como 0,9% de caprolactona. La mezcla reactiva, extraída del decantador colocado a la salida del cuarto reactor, que contenía 22,9% de caprolactona, estaba prácticamente exenta de peróxidos: menos de 0,1% en peso. Fue tratada como en el ejemplo 1 para aislar de la misma la caprolactona.

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

336385²



- REIVINDICACIONES -

5 1. Procedimiento de preparación de épsilon-caprolactonas
caracterizado porque consiste en efectuar la reacción de oxidación de
ciclohexanonas por ácido per fórmico en presencia de disolventes de la
épsilon-caprolactona y de los peróxidos de ciclohexanonas, inertes y
no miscibles o poco miscibles en el medio reactivo, empleados en can
tidad igual a 0,1 a 1 vez la cantidad ponderal de ácido fórmico uti
lizada, gracias a lo cual los peróxidos de ciclohexanonas son extraí
dos esencialmente del medio reactivo en tanto que la épsilon-caprolac
10 tona permanece sensiblemente en el medio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteriza
do porque los disolventes se escogen de entre los hidrocarburos ali
fáticos, alicíclico, aromáticos y sus derivados halogenados y nitrados.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, carac
terizado porque los disolventes se escogen de entre el pentano, el hé
xano, el n-heptano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno, los xile
nos, el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracoloruro de carbo
no, el dicloroetano, el tricloroetileno, el tetracoloroetileno, los de
rivados clorofluorados del metano y del etano, por ejemplo el trifluo
20 rotricloroetano, el clorobenceno, los diclorobencenos, el nitrobenceno.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de
recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PRE
PARACION DE EPSILON-CAPROLACTONAS".

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

Madrid, 2 de Febrero de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.