

344733



344733

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante : UGINE KUHLMANN

Residencia : 10, rue du Général Foy, PARIS 8e,
FRANCIA.

Enunciado : "UN PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE
LA ϵ -CAPROLACTONA"

Prioridad : de la solicitud de patente francesa No.
PV. 81.449 del 25 de Octubre de 1966.

VO.



344733

5 La ϵ -caprolactona puede ser obtenida por oxidación de la ciclohexanona por el peróxido de hidrógeno, en solución en ácido fórmico, según la patente española 299.133 de la solicitante, o por reajuste de peróxidos de la ciclohexanona en el seno del ácido fórmico, según la patente francesa 1.407.154 de la solicitante, por ejemplo. Pero la inestabilidad de la ϵ -caprolactona en medios fuertemente ácidos le confiere una gran tendencia a reaccionar con el ácido fórmico para dar ácido ξ -formiloxi-caproico, o también a transformarse en poliésteres. Por este hecho, la obtención de rendimientos satisfactorios en caprolactona propiamente dicha está subordinada al empleo de condiciones estrictas de temperaturas y de duraciones de permanencia, habiendo de ajustarse éstas, tanto durante la reacción de formación como durante las operaciones de separación de los diferentes constituyentes de la mezcla, después de la reacción.

15 A título de ejemplo, un 52 % de la caprolactona inicialmente presente se transforma en ácido ξ -formiloxicaproico en 30 minutos, a 40°C, en una mezcla contentiva en un principio de 1 mol de caprolactona, 5,55 moles de ácido fórmico, 2 moles de agua. Si se desea obtener la máxima cantidad posible de caprolactona, es, pues, preciso, en la práctica, efectuar la reacción, así como las separaciones posteriores a menos de 40°C, o bien hacer estas últimas muy rápidamente, si exigen temperaturas más elevadas, por ejemplo cuando se opera por destilación fraccionada. Resultado de ello es que la explotación es bastante delicada y relativamente costosa, y que una parte de la caprolactona se transforma por acidólisis o por polimerización.

25 La solicitante ha hallado ahora que la velocidad de transformación de la ϵ -caprolactona en los medios contentivos del ácido fórmico se hace considerablemente más lenta cuando estos medios contienen pequeñas cantidades de una sal de ácido fórmico. Gracias a este efecto de mayor lentitud por la presencia de un formiato, se deja

30

344733



-A

entonces una mayor latitud en la elección de las condiciones operativas, lo que simplifica la explotación, y mejora así el rendimiento global en caprolactona.

5 La invención, debida a los trabajos de los señores Francis WEISS, Jean-Pierre SCHIRMANN y André LANTZ, se refiere, pues, a un procedimiento de estabilización de la ϵ -caprolactona en los medios en que la misma se halla en presencia de ácido fórmico, que consiste en añadir a estos medios una sal de ácido fórmico o un compuesto susceptible de reaccionar con el ácido fórmico para dar un formiato in situ.

10 Los medios susceptibles de ser tratados según el procedimiento de la invención son aquéllos, particularmente, que resultan de los procedimientos de preparación de la ϵ -caprolactona a partir de ciclohexanona, por ejemplo según los procedimientos descritos en las patentes de la solicitante, ya citados. La adición, o la formación "in situ", de un formiato estabilizador puede efectuarse tras la reacción, para permitir una separación más fácil por destilación fraccionada. Puede también, en ciertas condiciones, efectuarse en el medio reaccional en curso de evolución, desde el principio o durante la oxidación de la ciclohexanona. La solicitante ha comprobado, en efecto, que la presencia de un formiato estabilizador no perturba la reacción del ácido per fórmico con la ciclohexanona. No obstante, hacía más lenta, por una parte, la formación de nuevas cantidades de ácido per fórmico a partir del peróxido de hidrógeno no transformado todavía, y por otra parte, el reajuste de los peróxidos de la ciclohexanona en caprolactona. El empleo adecuado del estabilizador de la caprolactona durante la oxidación habrá, pues, de tener en cuenta estas limitaciones, y se podrá así añadir desde el principio de la oxidación si previamente se ha transformado el máximo de peróxido de hidrógeno en ácido per fórmico. En caso contrario, se podrá añadir en el curso de la



344733

oxidación, en un momento elegido de modo tal que la transformación del peróxido de hidrógeno esté suficientemente avanzada para que el grado de utilización de este reactivo sea económicamente satisfactorio. Por ejemplo, si se opera en continuo, en reactores dispuestos en serie, la adición del reactivo estabilizador de la caprolactona podrá hacerse, en función de cuanto acaba de exponerse, en el primero, el segundo o el enésimo reactor, o bien solamente a la salida de los reactores de oxidación.

Un primer grupo de productos que aseguran una eficaz estabilización está constituido por los formiatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, así como por los formiatos de magnesio, de cinc o de aluminio. Como se ha dicho, se pueden añadir estos formiatos en su estado, o eventualmente en solución en agua o en ácido fórmico, o bien utilizar un compuesto de los metales citados que pueda reaccionar con una parte del ácido fórmico del medio para dar el formiato correspondiente. Estos compuestos pueden escogerse entre los óxidos, los hidróxidos, los alcoholatos, así como las sales de ácidos minerales u orgánicos más débiles que el ácido fórmico, por ejemplo los carbonatos, los bicarbonatos, los acetatos.

Otro grupo de productos es el de los formiatos de amonio, que se pueden aplicar como los productos precedentes, pero que es más sencillo generar "in situ" por adición directa de una cantidad adecuada de amoníaco o de una amina, en estado natural o en solución acuosa por ejemplo. Se pueden utilizar aminas primarias, secundarias o terciarias, u óxidos de aminas terciarias alifáticas o cicloalifáticas que posean de 1 a 15 átomos de carbono aproximadamente, cuando se procede a la estabilización después de la reacción. Por el contrario, si se quiere asegurar la estabilidad en el curso de la reacción de oxidación hay que tener en cuenta que ciertas aminas pueden reaccionar con uno de los compuestos peróxídicos presentes; es prefe-



344733

rible entonces limitar la selección a las aminas terciarias poco oxidables, o a los óxidos de aminas, que son estables con respecto a los compuestos peroxídicos.

5 Bastan pequeñas cantidades de formiato para hacer des-
cender la velocidad de transformación de la caprolactona a una débil fracción, hasta la décima parte e incluso menos, de su valor en el mismo medio, en ausencia del estabilizador. Estas cantidades pueden determinarse de tal modo que la relación de los iones formiato del
10 estabilizador respecto al ácido fórmico libre contenido en el medio, $\text{HCOO}^- / \text{HCOOH}$, quede comprendida entre 0,001 y 0,5, de preferencia entre 0,005 y 0,1.

Los ejemplos siguientes, en los que se indican las velocidades comparativas de transformación de la caprolactona en ácido formiloxicaproico, en ausencia y en presencia de los agentes estabilizadores, ilustran las posibilidades de la presente invención, sin
15 limitarla.

EJEMPLOS 1 A 3:

Se ha medido la velocidad de transformación de la ϵ -caprolactona en ácido ϵ -formiloxicaproico, a 40° C, en una mezcla cuya
20 composición inicial era la siguiente:

ϵ -caprolactona 31,5 % en peso (14,3 moles %)
ácido fórmico 63,5 % en peso (71,5 moles %)
agua 5,0 % en peso (14,3 moles %)

y a la cual se habían añadido cantidades variables de formiato de sodio anhidro.
25

En la primera prueba, en la que se había añadido 0,02 mol de formiato de sodio por mol de ácido fórmico (esto es, 1,87 g por 100 g de la mezcla indicada), se observaba que, después de una hora y media a 40°C un 81 % de la caprolactona inicial permanecía intacto y un 19 % se había transformado principalmente en ácido ϵ -formiloxi-
30

344733



caproico.

5 En una segunda prueba, efectuada en condiciones idénticas, pero en la que se había añadido 0,05 mol de formiato de sodio por mol de ácido fórmico (esto es, 4,7 g por 100 g de la mezcla antedicha), se hallaron 77 % de la caprolactona intactos después de una hora y media.

10 En una tercera prueba, efectuada en las mismas condiciones, pero habiendo añadido 0,2 mol de formiato de sodio por mol de ácido fórmico (o sean 18,7 g por 100 g de la mezcla antedicha), se halló un 82 % de la caprolactona intacto después de una hora y media.

A título de comparación, diremos que el grado de transformación de la caprolactona en esta mezcla alcanzó un 44 % al cabo de una hora y media, en ausencia de formiato de sodio, no quedando más que el 56 % de caprolactona intacta.

15 EJEMPLO 4:

La influencia de la adición de formiato de sodio anhidro ha sido estudiada sobre otra mezcla, más rica en agua, cuya composición inicial era:

20 ε-caprolactona 28,1 % en peso (11,7 moles %)
 ácido fórmico 63,0 % en peso (65 moles %)
 agua 8,9 % en peso (23,4 moles %);

añadiéndose a esta mezcla 0,02 mol de formiato de sodio por mol de ácido fórmico (esto es 1,86 g por 100 g de mezcla) se limitaba la transformación de la caprolactona al 11 % en una hora y media a 40°C; 25 89 % de la caprolactona quedaban intactos.

En las mismas condiciones operatorias, pero en ausencia de formiato de sodio, se transformó un 70 % de la caprolactona.

EJEMPLOS 5 A 7:

30 Se utilizó la misma mezcla que en el ejemplo 4, a la cual se añadió hidróxido de sodio en solución acuosa al 40 %, para cons-

344733



tituir formiato de sodio "in situ", por neutralización parcial del ácido fórmico. Se calentó a continuación durante hora y media a 40 % C y se determinó la cantidad de lactona que quedaba intacta en ese momento. Se observaron los resultados siguientes:

	Hidróxido de sodio añadido (mol NaOH por mol HCOOH)	(g de solución al 40%/100 g mezcla)	% de caprolac- tona intacta	
5	0	0	30	
10	Prueba 5	0,002	0,274	65
	Prueba 6	0,01	1,37	74
	Prueba 7	0,1	13,7	88

EJEMPLOS 8 A 13:

Se ha estudiado la influencia estabilizadora de la trietil-
lamina, añadiendo este reactivo a mezclas de caprolactona, de ácido fórmico y de agua de idéntica composición que las utilizadas en los ejemplos 1 a 3. Las cantidades de caprolactona que quedaron intactas al cabo de una hora y media de caldeo a 40°C, tras adición de cantidades variadas de trietilamina, eran las siguientes:

	Trietilamina añadida (mol por mol g/100 g de HCOOH) mezcla		% de caprolactona intacta	
20	0	0	56	
	Prueba 8	0,001	0,138	73
25	" 9	0,003	0,415	79
	" 10	0,012	1,65	87
	" 11	0,08	11,0	92
	" 12	0,17	23,5	97,8
	" 13	0,33	45,5	98

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes

344733



REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de estabilización de la ξ -caprolactona en los medios en que la misma se halla en presencia de ácido fórmico, que consiste en añadir a estos medios una sal de ácido fórmico o un compuesto susceptible de reaccionar con el ácido fórmico para producir un formiato in situ.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 con las características complementarias siguientes, tomadas aisladamente o en combinaciones:

- 10 a) la estabilización del medio se efectúa después o durante la reacción de formación de la ξ -caprolactona;
- b) las sales de ácido fórmico son los formiatos de metales alcalinos, de metales alcalino-térreos, de magnesio, de cinc, de aluminio o los formiatos de amonio;
- 15 c) los formiatos de los metales según b) se obtienen in situ por reacción del ácido fórmico contenido en el medio que se trata de estabilizar con los óxidos, hidróxidos, alcoholatos, carbonatos, bicarbonatos, acetatos de estos metales;
- 20 d) se estabiliza después de la reacción de formación de la ξ -caprolactona por adición de aminas primarias, secundarias o terciarias, o de óxidos de aminas terciarias alifáticas o cicloalifáticas que posean de 1 a 15 átomos de carbono;
- 25 e) se estabiliza en el curso de la reacción de formación de la ξ -caprolactona con aminas terciarias poco oxidables u óxidos de aminas estables respecto a compuestos peroxidicos presentes en el medio;
- 30 f) la cantidad de estabilizador es tal que la proporción de los iones formiato del estabilizador respecto al ácido

344733



fórmico libre contenido en el medio está comprendida entre 0,001 y 0,5, de preferencia entre 0,005 y 0,1.

5 3. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE LA ϵ -CAPROLACTONA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 de Septiembre 1967

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30