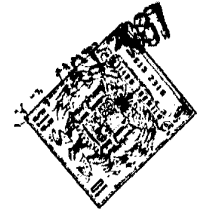


3391  
PATENTE DE INVENCION

B. 1269

346620



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la preparación de epóxidos"

-----

*Solicitante:* NAPHTACHIMIE, entidad francesa,  
residente en 203, rue du faubourg Saint-Honoré,  
Paris 8<sup>ème</sup>, Francia.

-----

La presente invención se refiere a la preparación de epóxidos por oxidación, en fase líquida, de compuestos que poseen por lo menos un doble enlace etilénico.

5. Los epóxidos contentivos del agrupamiento

346620



-2-

- funcional  $\text{>C-O-C<}$ , son productos de una gran importancia industrial. Estos epóxidos pueden, en particular, aplicarse a la fabricación de ciertos polímeros tales como los polióxidos de etileno o de propileno o utilizarse en la preparación de los glicoles correspondientes o derivados de estos glicoles.
- 5.

- Se conoce ya el sistema de preparar los epóxidos a partir de compuestos que posean un doble enlace etilénico, caracterizados por el agrupamiento funcional  $\text{>C=C<}$ . En particular, se conoce ya el sistema de tratar con agua de cloro la sustancia que posee un doble enlace etilénico, para obtener el agrupamiento  $\text{>C(Cl)-C(OH)<}$ . Se hace, a continuación reaccionar cal sobre la clorhidrina así preparada, para formar el epóxido, cloruro de calcio y agua. Este procedimiento presenta el inconveniente de necesitar la aplicación de cantidades importantes de cloro que intervienen en gran parte en el precio de coste del epóxido. Además, este cloro se transforma en cloruro de calcio, en el cual el elemento cloro no es ya prácticamente valorable, y que plantea problemas difíciles de evacuación.
- 10.
- 15.
- 20.

- Igualmente conocido es el preparar epóxidos según procedimientos que consisten en hacer reaccionar el agua oxigenada con compuestos etilénicos, en presencia de ciertos catalizadores tales como perácidos inorgánicos.
- 25.

- Según algunos de estos procedimientos, como se ha descrito ya en la patente francesa nº 1.201.458 solicitada el 13 de diciembre de 1.957 por Columbia Southern Chem. Corp., se efectúa la reacción en un me-
- 30.

346620



-3-

5. dio acuoso, lo cual limita estos procedimientos a la epoxidación de compuestos olefínicos solubles en agua, tales como los alcoholes etilénicos y presenta el inconveniente de favorecer la formación de productos de hidroxilación, y por ende, de disminuir el rendimiento en epóxido.
10. Según otros procedimientos, tal como se describe en la patente francesa nº 1.107.517, solicitada el 5 de junio de 1.954 por N.V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, se efectúa la reacción en presencia de disolventes orgánicos y en presencia de la cantidad mínima posible de agua, pero siguiendo estos procedimientos, los rendimientos en epóxido son generalmente reducidos, salvo cuando los epóxidos formados son estables, como es el caso de la epoxidación de ciertos compuestos etilénicos policíclicos halogenados.
15. La solicitante ha hallado ahora que es posible preparar epóxidos por reacción, en un medio disolvente orgánico, de agua oxigenada y de compuestos etilénicos, con buenos rendimientos, incluso cuando los epóxidos formados son poco estables, si se efectúa la reacción en presencia de ciertos compuestos de metales de transición disueltos y en presencia de una base orgánica nitrogenada igualmente disuelta en el medio reaccional.
20. La presente invención tiene, pues, por objeto un procedimiento de preparación de epóxidos, que consiste en hacer reaccionar, en un medio disolvente orgánico, agua oxigenada con un compuesto que posea por lo menos un doble enlace etilénico, en presencia
- 25.
- 30.

346620

-4-



- de un compuesto de un metal de transición del grupo constituido por el molibdeno, el tungsteno, el vanadio, el niobio, el tántalo, el uranio y el renio, siendo soluble este compuesto en el medio reaccional, y en presencia de una base orgánica nitrogenada igualmente soluble en este medio, siendo la proporción de agua presente en el medio reaccional al final de la operación inferior al 20% en peso.
- 5.

- La presente invención tiene igualmente por objeto, a título de productos industriales nuevos, los epóxidos y las composiciones de epóxidos preparados según el procedimiento que queda citado.
- 10.

- Según la invención, el compuesto contentivo, por lo menos, de un doble enlace etilénico utilizado puede ser un hidrocarburo etilénico tal como el etileno, el propileno, un buteno, el octeno - 1 ó un hidrocarburo polietilénico tal como el butadieno o el isopreno, un hidrocarburo cíclico etilénico tal como el ciclohexeno, o un hidrocarburo aromático de cadena lateral etilénica tal como el estireno.
- 15.
- 20.

- Es igualmente posible realizar la invención a partir de sustancias que posean, por lo menos, un doble enlace etilénico y que no sean, por otra parte, reactivas con agua oxigenada, en particular a partir de alcoholes etilénicos o de sus derivados tales como el alcohol alílico y el cloruro de alilo o a partir de aceites o de cuerpos grasos insaturados.
- 25.

- El disolvente orgánico utilizado se escoge, de preferencia, entre sustancias orgánicas de una naturaleza suficientemente polar para obtener una mezcla
- 30.

346620



-5-

31 OCT. 1957

homogénea con los compuestos que se trata de epoxidar y el agua oxigenada. Los alcoholes y de preferencia los alcoholes secundarios tal como el isopropanol y el butanol secundario convienen particularmente a tal efecto. Es igualmente posible utilizar, como disolvente, glicoles, ésteres, éteres lineales o cíclicos y ciertos ácidos carboxílicos débiles.

5.

Como quiera que la reacción de epoxidación dá lugar a una formación de agua que favorece la producción de glicoles indeseables, es necesario aplicar agua oxigenada muy concentrada, contentiva, ventajosamente, de menos de un 10% de agua y, de preferencia, de menos de un 1%.

10.

La solicitante ha descubierto igualmente que es posible obtener buenos rendimientos en epóxidos cuando la cantidad de agua oxigenada utilizada se halla comprendida entre 5 y 40% en peso, aproximadamente, del disolvente orgánico empleado y cuando la relación molar de la cantidad del compuesto contentivo, por lo menos, de un doble enlace etilénico respecto a la cantidad de agua oxigenada utilizada, se halla comprendida entre 1 y 5, aproximadamente, y de preferencia entre 1 y 2.

15.

20.

Cuando se toma el isopropanol como disolvente, es particularmente ventajoso aplicar soluciones de agua oxigenada en el isopropanol obtenidas directamente por oxidación de isopropanol por el oxígeno. Basta entonces con destilar, al menos en parte, la acetona formada simultáneamente en el curso de esta oxidación, antes de utilizar la solución isopropanólica

25.

30.

346620

-6-



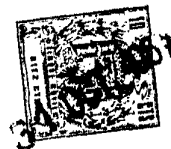
de agua oxigenada así preparada.

5. Como compuestos de metales llamados de transición del grupo constituido por el molibdeno, el tungsteno, el vanadio, el niobio, el tántalo, el uranio y el renio, se pueden utilizar toda clase de compuestos solubles en el medio reaccional, tales como por ejemplo, anhídridos, ácidos, heteropoliácidos, ésteres orgánicos y complejos como acetilacetatos, estando comprendida la concentración en compuestos del metal de transición en el medio reaccional entre 0,001 y 1 átomo-gramo de metal de transición por litro.
- 10.

15. En particular se obtienen excelentes resultados con los compuestos del molibdeno que derivan del anhídrido molíbdico tales como los hidratos del anhídrido molíbdico, el ácido molíbdico de Graham y Murgier, los ésteres del ácido molíbdico como el molibdato de propilenglicol, complejos del molibdeno como el acetilacetato de molibdilo, heteropoliácidos de molibdeno como los ácidos fosfomolíbdicos o mezclas de estos compuestos.
- 20.

25. Como base orgánica nitrogenada, se pueden utilizar ventajosamente hidróxidos de amonio cuaternario tales como, por ejemplo, los hidróxidos de tetrametil-, de metil-trietil-, de tetrabutyl-, de trimetildodecil-amonio, aminas terciarias tales como la N-tri-etilamina, la N-dietil hidroxietilamina, la N-hidroxietilmorfolina, la N-hidroxietilpiperidina, óxidos de estas aminas, o mezclas de estos compuestos.

30. La solicitante ha comprobado que la introducción de tales bases orgánicas nitrogenadas en el medio



- reaccional permite obtener grados de transformación elevados en epóxidos, sin provocar precipitación del compuesto del metal de transición. En ausencia de estas bases, las sustancias que se trata de epoxidar
5. se transforman sobre todo en glicoles o en derivados de glicoles. La solicitante ha comprobado además que basta con introducir en el medio reaccional una cantidad de base orgánica nitrogenada tal que la proporción  $\frac{\text{base}}{\text{compuesto del metal de transición}}$  se halle
10. comprendida entre 0,5 y 2 para obtener rendimientos satisfactorios en epóxidos.
- Según una forma de realización preferida del invento, se prepara una solución de agua oxigenada en el disolvente orgánico, y se incorpora después
15. a esta solución el compuesto del metal de transición eventualmente dispersado antes en un peso aproximadamente igual de agua. Se introduce después en la solución obtenida la base orgánica nitrogenada y a continuación la sustancia que se trata de epoxidar.
20. En el caso particular de que el compuesto etilénico pueda desempeñar la misión de disolvente, esto es, en el caso de la epoxidación de un compuesto que presente a un tiempo un doble enlace etilénico y otro agrupamiento funcional tal como una función alcohol o éster, susceptible de favorecer la puesta en solución del sistema catalítico, no es útil utilizar
25. otro disolvente. Se empieza, pues, por disolver el compuesto del metal de transición en el compuesto que se trata de epoxidar, y a continuación se introduce
30. la base orgánica nitrogenada y el agua oxigenada.

346620



-8-

El medio reaccional se mantiene a una temperatura tal que se produzca la reacción de epoxidación a una velocidad suficiente, sin que vaya acompañada, sin embargo, de la formación de cantidades sustanciales de subproductos tales como glicoles, aldehidos, cetonas o ácidos. Prácticamente, resulta ventajoso operar a una temperatura comprendida entre 0 y 80°C, y de preferencia comprendida entre 20 y 60°C, bajo una presión suficiente para mantener al medio reaccional en fase líquida. Los tiempos de reacción pueden ser entonces inferiores a 5 horas, y por lo común, del orden de 2 a 3 horas.

En el curso de la reacción de epoxidación, el agua oxigenada consumida dá lugar a una formación de agua. Este agua viene a añadirse a la que eventualmente está ya presente en los reactivos empleados. Es preferible entonces mantener la cantidad total de agua presente en el medio reaccional al final de la operación por debajo del 20% en peso, a fin de evitar la formación de glicoles. Por lo general, no resulta perturbadora una cantidad de agua del orden de 10 a 12% en peso en el medio reaccional, al final de la operación.

Es posible a continuación separar el epóxido de la mezcla obtenida, por ejemplo por una destilación de los compuestos volátiles seguida de una rectificación del epóxido.

El procedimiento del invento permite así preparar epóxidos en una sola etapa, con rendimientos elevados en epóxidos en relación con las sustancias

346620



-9-

que se trata de epoxidar, así como en proporción al agua oxigenada que ha entrado en reacción.

Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán en los ejemplos siguientes, que se dan a título puramente ilustrativo:

5.

EJEMPLO 1 -

En un litro de solución isopropanólica de agua oxigenada contentiva de un 20% en peso de agua oxigenada, se disuelven 20,2 g de molibdato de propilenglicol,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , previamente dispersado en su peso de agua. Se añaden a continuación 11,7 g de óxido de trietilamina. En un tubo de 35 ml, se introducen 10 ml de la solución obtenida anteriormente, a la cual se le añaden 3 g de propileno. Se cierra herméticamente la ampolla y se mantiene durante 3 horas a + 40°C. Se enfría a continuación la ampolla a -80°C, se abre el tubo y se desprende a -40°C, el propileno que no ha reaccionado. Se dosifica a continuación el agua oxigenada restante mediante sulfato cérico y se separan las sustancias orgánicas por cromatografía en fase vapor: se obtiene un grado de conversión del agua oxigenada de 50% y rendimientos en óxido de propileno y en acetona respectivamente iguales a 71% y 14% respecto al agua oxigenada consumida.

10.

15.

20.

25.

EJEMPLO 2 -

Se reproduce el ensayo efectuado en el ejemplo 1, pero con temperaturas de reacción diferentes: + 40°C, 46°C, 52°C, 56°C. Tras dos horas de reacción, se abren las ampollas a -80°C, se desgasifica a -40°C el propileno que no ha reaccionado, se dosifica el agua

30.

346620



-10-

oxigenada restante y se separan las sustancias orgánicas por cromatografía en fase gaseosa. Se obtienen los siguientes rendimientos en óxido de propileno con respecto al agua oxigenada consumida:

- 5.
- |          |   |     |
|----------|---|-----|
| - a 40°C | : | 76% |
| - a 46°C | : | 41% |
| - a 52°C | : | 23% |
| - a 56°C | : | 3%  |

EJEMPLO 3 -

10. Se hacen dos pruebas comparativas, en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, con la diferencia de que se omite añadir óxido de trietilamina en una de las pruebas. Tras un período de tres horas a 40°C, se abre la ampolla a -80°C y se desgasifica a -40°C.
15. el propileno que no ha reaccionado. Se analiza el contenido de la ampolla por cromatografía en fase gaseosa en cuanto al óxido de propileno y la acetona y por potenciometría en presencia de sulfato cérico en cuanto al agua oxigenada.
20. Para un grado de conversión de un 50% del agua oxigenada en los dos casos, se obtiene un rendimiento en óxido de propileno del 72% en la prueba efectuada en presencia de óxido de trietilamina y un rendimiento nulo en la otra prueba. El rendimiento en acetona es
25. del 10% en los dos casos. Todos estos rendimientos se calculan sobre la base del agua oxigenada consumida.

EJEMPLO 4 -

30. Se efectúan tres pruebas comparativas en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizan, como disolventes, mezclas de

346620

-11-



agua y de isopropanol, contentivas respectivamente de 10, 20 y 50% de agua en volumen.

Tras dos horas a 40°C, se analizan los productos de las reacciones. En las 3 pruebas efectuadas, el rendimiento en acetona, determinado como en los ejemplos precedentes, queda comprendido entre 10 y 14%. El rendimiento en epóxido, expresado por la relación en peso óxido de propileno, representada en el cuadro siguiente, decrece rápidamente cuando el contenido en agua del medio reaccional aumenta:

10.

| <u>% de agua en volúmen en disolvente</u> | <u>Oxido de propileno acetona (Proporción en peso)</u> |
|---|--|
| 10  | 5,21   |
| 20  | 2,30   |
| 50  | 0,85   |

15.

20.

A título de comparación, se efectúa un cuarto ensayo en iguales condiciones operatorias, pero utilizando agua pura como disolvente: no se obtienen entonces sino cantidades despreciables de óxido de propileno y de acetona.

EJEMPLO 5 -

25.

30.

Se opera como en el ejemplo 1, salvo que sólo se disuelven 2,02 g de molibdato de propilenglicol en un litro de solución isopropanólica de agua oxigenada al 20%, y que se introducen en esta solución, en lugar del óxido de trietilamina, 20 ml de una solución seminormal de hidróxido de tetrabutilamonio en el isopropanol. El grado de conversión del agua oxigenada es entonces del 9%; los rendimientos son del 66% en

346620



-12-

óxido de propileno y del 28% en acetona, respecto al agua oxigenada consumida.

EJEMPLO 6 -

- Este ejemplo se refiere a la separación del
5. óxido de propileno de una solución isopropanólica obtenida como en el ejemplo 1, pero operando sobre cantidades de productos diez veces mayores. Se desgasifica en primer lugar a  $-40^{\circ}\text{C}$  el propileno que no ha reaccionado. Este último arrastra aproximadamente 1 g de óxido de propileno que se separa por borboteo de la mezcla gaseosa en el agua, siendo el propileno poco soluble en el agua. La solución restante, después de la desgasificación del propileno se coloca en una ampolla de bromo y se introduce gota a gota en una columna re-
10. llena de hélices de vidrio, calentada a  $70^{\circ}\text{C}$  y en la cual se hace circular una ligera corriente de nitrógeno. Los vapores que salen de la columna se enfrían y se encierran después a  $-80^{\circ}\text{C}$ . Estos vapores condensados, contentivos de 4 g de óxido de propileno, acetona e isopropanol, son fraccionados en una columna de banda giratoria, Se recogen así 3,5 g de óxido de propileno. La fracción líquida recogida en la columna de relleno está constituida por una solución isopropanólica de agua oxigenada. Contiene además 0,94 g de
15. óxido de propileno y la mezcla catalítica. Esta solución es reciclada en una operación ulterior.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 7 -

- Se opera como en el ejemplo 1, con la diferencia de que se reemplaza el isopropanol por diferentes disolventes. Para estos disolventes, los grados de
- 30.

346620



-13-

conversión del agua oxigenada y los rendimientos en epóxido, después de tres horas de reacción aparecen en el cuadro siguiente:

| 5.  | Disolvente              | Grado de conversión de $H_2O_2$ | Rendimiento en epóxido con relación a $H_2O_2$ consumida |
|-----|-------------------------|---------------------------------|--|
|     | Isopropanol (Ejemplo 1) | 50%                             | 71%  |
|     | Sec-butanol             | 60%                             | 69%  |
|     | Ciclohexanol            | 35%                             | 29%  |
| 10. | Acetato de metilo       | 41%                             | 47%  |

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del 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 corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia número PV. 82.232 de 2 de noviembre de 1.966 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE EPOXIDOS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1<sup>a</sup> - Procedimiento para la preparación de epóxidos, caracterizado porque en un medio disolvente orgánico, se hace reaccionar agua oxigenada con un compuesto que posee, por lo menos, un doble enlace etilénico, en presencia de un compuesto, soluble en el me-

346620



-14-

5. dio reaccional, de un metal de transición elegido del grupo consistente en molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo, uranio y renio y en presencia de una base orgánica nitrogenada igualmente soluble en dicho medio reaccional, siendo la proporción de agua presente en el medio reaccional, al final de la operación, inferior al 20% en peso.

10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como disolvente orgánico se utiliza un alcohol secundario tal como el isopropanol o el sec-butanol.

15. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea una cantidad de agua oxigenada comprendida entre 5 y 40% en peso, aproximadamente, del disolvente orgánico.

20. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar de la cantidad de compuesto que posee, por lo menos, un doble enlace etilénico respecto a la cantidad de agua oxigenada empleada se halla comprendida entre 1 y 5 aproximadamente y, de preferencia, entre 1 y 2.

25. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración en compuesto del metal denominado de transición en el medio reaccional se halla comprendida entre 0,001 y 1 átomo-gramo de metal de transición por litro.

30. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuesto de metal de transición se emplea un compuesto del molibdeno derivado del anhídrido molibídico tal como un hidrato del

346620



-15-

5. anhídrido molibídico, el ácido molibídico de Graham y Murgieñ, un éster del ácido molibídico como el molibdato de propilenglicol, un complejo del molibdeno como el acetilacetato de molibdilo, un heteropoliácido como uno de los ácidos fosfomolibídicos o una mezcla de estos compuestos .

10. 7ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como base orgánica nitrogenada se emplea un hidróxido de amonio cuaternario, una amina terciaria, un óxido de amina terciaria o una mezcla de estos compuestos, estando comprendida la relación molar de la cantidad de base orgánica nitrogenada respecto a la del compuesto del metal de transición utilizado entre 0,5 y 2.

15. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuesto contentivo de por lo menos, un doble enlace etilénico se emplea el propileno.

20. 9ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 80°C y de preferencia entre 20 y 60°C.

25. 10ª - Procedimiento para la preparación de epóxidos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,  
NAEHTACHIMIE,

A. GOMEZ ACEBO Y NODEL  
p. p. Firmado E. G. ...

31 OCT. 1967