

P. 37.701

1957 S/ARV

350 286

Memoria descriptiva



16 ABR 1958

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de STAMICARBON, N.V.

entidad / de nacionalidad Holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR EPSILON-CAPROLACTONA"
(Clase Internacional C07d)



4 6 APR

El presente invento se refiere a la preparación de épsilon-caprolactona a partir de ciclohexanona.

Se conoce comunmente que la ciclohexanona, en fase líquida, puede ser oxidada para formar épsilon-caprolactona por medio de oxígeno molecular, si la oxidación se efectúa en la presencia de un aldehído aromático o alifático saturado. Véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos de América 3.025.306. El aldehído también es oxidado en el procedimiento, de manera que se obtiene el correspondiente ácido carboxílico. Esta oxidación requiere también la presencia de un catalizador.

Los catalizadores empleados son generalmente compuestos de los metales del grupo de platino y del grupo del paladio, y compuestos de cobalto, manganeso, vanadio, zirconio, aluminio, antimonio, berilio y cobre.

Sin embargo, incluso después de largos tiempos de reacción, solo se obtienen usualmente por este procedimiento rendimientos comparativamente bajos de épsilon-caprolactona.

De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento mediante el cual se logran mayores rendimientos, incluso después de tiempos de reacción más cortos.

Se ha encontrado ahora que se puede preparar épsilon-caprolactona por oxidación catalítica de ciclohexanona en la fase líquida por medio de un gas que contiene oxígeno molecular y en la presencia de un aldehído, si la oxidación se efectúa utilizando benzaldehído en calidad de aldehído y utilizando una sal de níquel disuelta en la mezcla de reacción, en calidad de catalizador.

De acuerdo con el invento, las sales de níquel



5 utilizadas para el catalizador son disueltas en la mezcla de reacción. Como la oxidación se efectúa en la presencia de benzaldehído, se forma un subproducto de ácido benzoico en la mezcla de reacción. El compuesto de níquel utilizado puede ser, por ejemplo, níquel carbonilo o un óxido, que forma benzoato de níquel, o también se pueden utilizar otras sales de níquel, por ejemplo oleato de níquel, nafte-
nato de níquel y octoato de níquel.

10 Para efectuar la oxidación, un gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo aire, puede ser hecho pasar a través de la mezcla de reacción líquida de cualquier manera convencional simple. La oxidación transcurre con suavidad si la temperatura es mantenida por debajo de aproximadamente 100°C, preferiblemente entre aproximadamente 20
15 y 50°C. La presión no es crítica, puede ser hecha variar y mantenida, por ejemplo, en 5, 10, 25 o 50 atmósferas. Sin embargo, es más simple efectuar la reacción a la presión atmosférica.

20 La oxidación puede llevarse a cabo también en la presencia de un disolvente que es preferiblemente inerte bajo las condiciones de oxidación de la reacción, por ejemplo un hidrocarburo, un hidrocarburo clorado, tal como clorobenceno, o un éster, tal como acetato de etilo.

25 Por este medio, se pueden obtener mayores rendimientos del producto deseado, épsilon-caprolactona, en tiempos de reacción relativamente cortos, tanto en la forma de caprolactona monomérica como en la forma de caprolactona polimérica. Usualmente, tiene lugar alguna hidrólisis para formar ácido épsilon-hidroxicaproico, y se encuentra una
30 pequeña cantidad de ácido adípico en el producto de reac-



ción en calidad de subproducto. Este procedimiento está ilustrado en los siguientes ejemplos.

5 Ejemplo I.- En un recipiente de reacción provisto de un agitador, un dispositivo de alimentación, un termómetro, un refrigerante de reflujo, y un tubo de entrada de gas, se añaden 304 g de benzaldehído (2,87 moles), en 45 minutos, a 562 g de ciclohexanona (5,74 moles) y 0,2 g de octoato de níquel a 35-40°C con simultánea agitación, mientras se hacen pasar a su través 400 litros de aire
10 por hora.

El contenido de oxígeno del gas descargado del reactor, a través del refrigerante de reflujo, es medido de manera continua.

15 Durante la adición de benzaldehído, el contenido de oxígeno del gas evacuado desciende rápidamente hasta 15% después de aproximadamente 6 minutos, permanece virtualmente constante hasta que se ha alimentado todo el benzaldehído, y después aumenta lentamente hasta 19,6% (después de 75 minutos), después de lo cual se interrumpe el experimento.
20 La cantidad de oxígeno absorbido durante el tiempo de reacción de 2 horas es de 30 litros (1,34 moles).

El producto de reacción contiene 91,2 g de benzaldehído (0,86 moles), 425 g de ciclohexanona (4,34 moles), 212 g (1,74 moles) de ácido benzoico, 115 g (0,99 moles)
25 de épsilon-caprolactona, policaprolactona, y ácido épsilon-hidroxicaproico, habiéndose calculado los tres productos últimos conjuntamente como caprolactona, y 10,2 g (0,07 moles) de ácido adípico.

Estas cantidades corresponden a una eficacia de
30 86% de ácido benzoico, 71% de épsilon-caprolactona y 1,2%



16

de ácido adípico, calculado con relación al material de partida convertido.

Ejemplo II. El recipiente de reacción descrito en el ejemplo I está provisto con un tubo de rebose, a través del cual se descarga continuamente la mezcla de reacción.

Después de haberse preparado una mezcla de reacción tal como se describe en el ejemplo I, se alimenta durante 6 horas una mezcla de partida en que la proporción molar de ciclohexanona a benzaldehído es de 2:1 y que contiene 1 gramo de oleato de níquel por kg. La velocidad de alimentación se escoge de manera que el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción es de 2 horas, mientras que se alimentan por hora 408 g de mezcla de partida (2,7 moles de ciclohexanona y 1,35 moles de benzaldehído).

La mezcla de reacción descargada en la sexta hora contiene 51,5 g (0,49 moles) de benzaldehído, 197 g (2,01 moles de ciclohexanona, 64,5 g (0,58 moles) de épsilon-caprolactona, 104,0 g (0,86 moles) de ácido benzoico y 2,20 g (0,02 moles) de ácido adípico, lo cual significa una eficacia de 98% de ácido benzoico, 85% de caprolactona y 3% de ácido adípico, referido al material de partida convertido.

Desde luego, este invento no está limitado a los métodos específicos de estos ejemplos, sino solo por el alcance y el espíritu de las siguientes reivindicaciones.



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 25 de febrero de 1.967, bajo el N° 67-03009, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para preparar épsilon-caprolactona por oxidación catalítica de ciclohexanona en la fase líquida por medio de un gas que contiene oxígeno molecular y en la presencia de un aldehído, caracterizado por la mejora que consiste esencialmente en utilizar benzaldehído en calidad de aldehído y utilizar un compuesto de níquel soluble en la mezcla de reacción en calidad de catalizador.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se realiza a una temperatura entre aproximadamente 20 a 100°C y a una presión entre aproximadamente 1 y 50 atmósferas.

20 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplea un disolvente.

25 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que dicho compuesto de níquel es un miembro seleccionado del grupo que consiste en níquel carbonilo, óxido de níquel, benzoato de níquel, oleato de níquel, naftenato de níquel y octoato de níquel.



5.- Un procedimiento para preparar ¹⁶epsilon-caprolactona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5

La presente Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 ABR. 1968
Madrid,

P.A.

Arca