

P.- 38.476

P. 1638 Sp



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE PIVALOLACTO-
LA"



El invento se refiere a un procedimiento para la purificación de pivalolactona.

La pivalolactona es una sustancia conocida que puede ser sintetizada por métodos conocidos, por ejemplo por condensación de dimetilceteno con formaldehído, o formando una solución acuosa de una sal de un ácido monohalopiválico, extrayendo esta solución con un disolvente orgánico inmiscible con agua, y recuperando la lactona desde el extracto orgánico así obtenido (véase, por ejemplo, la memoria de la patente USA número 3.291.810). Sin embargo, la lactona preparada por estos métodos contienen diversas impurezas, que tienen un efecto desfavorable sobre la estabilidad térmica y/o química de la pivalolactona.

El objeto del presente invento es el de preparar pivalolactona de pureza mejorada y, más particularmente, el de preparar pivalolactona de estabilidad mejorada contra la polimerización prematura durante el almacenamiento o durante tratamientos térmicos, tales como destilación.

De acuerdo con este invento, la pivalolactona es purificada mezclando íntimamente la lactona a una temperatura desde 5 a 95°C con un medio alcalino acuoso que tiene un pH desde 8 a 13,0, sometiendo la mezcla a separación de fases, eliminando la fase acuosa, mezclando íntimamente la lactona con agua desmineralizada, sometiendo de nuevo la mezcla a separación de fases y eliminando de nuevo finalmente la fase acuosa. A este



respecto el término "agua desmineralizada" se emplea para significar cualquier agua que no comprenda más de $8 \times 10^{-3}\%$ en peso de compuestos de metales alcalinos calculado como peso de metal con relación al peso de agua, mientras que están sustancialmente ausentes los compuestos de otros metales, aunque pueden estar presentes compuestos de metales alcalinotérreos en cantidades de, como máximo, $8 \times 10^{-3}\%$ en peso, calculado como peso de metal con relación al peso de agua. Sin embargo, de la manera más conveniente, el contenido de compuesto de metales alcalinos, así como de compuestos de metales alcalinotérreos, es mucho menor que el que se acaba de indicar, a saber menor de $3 \times 10^{-3}\%$ en peso.

Se admite que la purificación de beta-lactonas por tratamiento con medios alcalinos acuosos ha sido descrita en la memoria de la patente USA 2.759.003 y la purificación de beta-lactonas por tratamiento con agua en la DAS alemana número 1.239.287. Sin embargo, el método de purificación del presente invento, que consiste en dos etapas tal como se indica anteriormente, no ha sido descrito anteriormente. Se ha encontrado que es el método más atractivo para producir pivalolactonas que tienen las características de almacenamiento requeridas y el rendimiento de polimerización requerido.

Durante la primera etapa del procedimiento del presente invento, es decir el mezclado con el medio alcalino acuoso, que preferiblemente tiene un pH de 9 a 12, la temperatura



se mantiene mejor en un valor entre 10 y 70°C. De la manera más apropiada, el medio alcalino es una solución acuosa de uno o más óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos y/o alcalino-térreos, tales como litio, sodio, calcio y bario. Sin embargo, también se pueden utilizar otras sustancias alcalinas, por ejemplo compuestos de amonio o bicarbonatos de metales alcalinos, que son capaces de ajustar el pH del agua a los altos valores deseados. Los compuestos alcalinos más susceptibles de ser elegidos son los hidróxidos y carbonatos de amonio o de sodio. Cada uno de dichos compuestos puede estar presente en la solución acuosa solo o en mezcla con otros compuestos alcalinos.

Es conveniente realizar el mezclado de pivalolactona con la solución alcalina acuosa en un periodo de tiempo relativamente corto, por ejemplo entre 5 y 30 minutos, con el fin de evitar la descomposición de la lactona por reacciones indeseables, tales como polimerización o hidrólisis. Por la misma razón, también las cantidades de las soluciones que se han de utilizar son mantenidas de manera conveniente en un valor relativamente pequeño, más preferiblemente - por debajo de 1 litro por mol de pivalolactona.

Después del mezclado, la pivalolactona, como es suficientemente inmisible con agua, puede ser separada de la mezcla con facilidad por métodos conocidos, por ejemplo por sedimentación, decantación, centrifugación o, en general,



cualesquiera de las operaciones gravitacionales que son usuales para separar dos líquidos inmiscibles.

Después de la separación, la lactona es mezclada íntimamente con agua desmineralizada. Las temperaturas preferidas durante este tratamiento oscilan entre 5 y 95°C, siendo las más preferidas las temperaturas desde 10 a 70°C. Preferiblemente, el agua desmineralizada tiene un valor de pH entre 3,5 y 8,5.

El agua, tal como está disponible normalmente para aplicaciones industriales, puede ser desmineralizada con facilidad hasta el grado deseado por medio de métodos convencionales, por ejemplo por precipitación, destilación o adición de compuestos o composiciones de intercambio de iones.

Convenientemente, la cantidad de agua desmineralizada utilizada en la segunda etapa del procedimiento del presente invento es relativamente pequeña, preferiblemente como máximo de 1 litro por mol de pivalolactona.

Después que la pivalolactona ha sido mezclada con agua desmineralizada, la mezcla es separada de nuevo en dos fases, por los métodos anteriormente descritos, y acto seguido la fase acuosa es eliminada.

Cada uno de los tratamientos de mezclado anteriormente descritos puede llevarse a cabo en un cierto número de etapas, por ejemplo en dos o tres etapas, implicando cada etapa un tratamiento de mezclado, una separación de fases y



eliminación de la fase acuosa. En dichos tratamientos de etapas múltiples, es posible además efectuar el mezclado con medio acuoso alcalino y el mezclado con agua desmineralizada en un cierto número de etapas sucesivas o alternativas, las cuales realizaciones de este invento pueden ser combinadas
5 adicionalmente con trabajo en isocorriente o, más preferiblemente, con trabajo en contracorriente. De la manera más apropiada, los tratamientos de mezclado y las separaciones de fase se llevan a cabo de forma continua; sin embargo no está
10 excluida del alcance de este invento la purificación discontinua.

Se ha encontrado además que la presencia de un disolvente orgánico inmiscible con agua para la pivalolactona durante el presente procedimiento de purificación, es particularmente atractiva, especialmente cuando este disolvente
15 es idéntico al disolvente utilizado en la preparación de pivalolactona por formación de una solución acuosa de una sal, preferiblemente una sal de sodio o de potasio, de ácido monocloropiválico y extracción de esta solución acuosa con dicho
20 disolvente orgánico inmiscible con agua. En ésta que es la realización más preferida del procedimiento de este invento, la solución orgánica resultante es sometida acto seguido al tratamiento de purificación anteriormente descrito, después de lo cual la pivalolactona purificada es recuperada de
25 la solución por modos de por si conocidos, de la manera más



apropiada por destilación.

Disolventes orgánicos apropiados incluyen hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, nitrobenzeno y nitrotolueno; éteres alifáticos, por ejemplo isopropil éter y éteres alifáticos halogenados; e hidrocarburos alifáticos, por ejemplo hexano, heptano e isooctano. Son particularmente apropiados los hidrocarburos alifáticos halogenados, por ejemplo triclorometano o tetraclorometano, 1,1-diclorooctano y dicloroetileno, tricloroetileno o tetracloroetileno. El más preferido como disolvente es el 1,2-diclorooctano.

Convenientemente, la concentración de pivalolactona en las soluciones orgánicas que han de ser purificadas es relativamente pequeña, a saber menor de 15%, y más convenientemente menor de 7%, en peso, calculado con relación al peso del disolvente. La concentración de pivalolactona en esta solución no necesita ser constante sino que puede ser también constantemente creciente, por ejemplo cuando el mezclado con el medio alcalino acuoso se efectúa durante la última etapa o etapas de una extracción de etapas múltiples de la solución acuosa que contiene una sal de ácido monocloropiválico con un disolvente orgánico inmiscible con agua. En este caso, la purificación de pivalolactona se efectúa simultáneamente con su preparación por conversión de la sal de ácido monocloropiválico. En la práctica, esta preparación y purificación simultáneas pueden llevarse a cabo convenientemente por la -



adición de compuestos alcalinos apropiados para efectuar un aumento apropiado del pH de la solución acuosa, que contiene la sal de ácido cloropiválico que es extraída con un disolvente inmiscible con agua.

5 Cada una o ambas de las fases acuosas obtenidas en el tratamiento de purificación del invento, después del mezclado con medio alcalino acuoso o después del mezclado con agua desmineralizada, respectivamente, pueden ser extraídas de nuevo con disolvente inmiscible con agua, cuando esto re-
10 sulta ser conveniente para recuperar las cantidades de pivalolactona que han sido arrastradas o se han formado recientemente. A partir de los extractos orgánicos así producidos, la pivalolactona puede ser separada, por ejemplo por destilación, con o sin recirculación de los extractos a uno o más
15 de los tratamientos de mezclado anteriormente descritos.

 La pivalolactona purificada eventualmente obtenida es sometida convenientemente a una o más destilaciones bajo presión reducida, de la manera más apropiada a temperaturas por debajo de 140°C, con el fin de realizar purificación adi-
20 cional. Estas destilaciones, así como la destilación que se emplea para separar la lactona desde el disolvente orgánico inmiscible con agua, se llevan a cabo eficazmente en la presencia de compuestos que estabilizan la lactona contra poli-
25 nitrofenoles o trinitrofenoles, siendo particularmente pre-



ferido al ácido pícrico, o los compuestos de adición que se pueden obtener haciendo reaccionar un trihalogenuro de boro, por ejemplo trifluoruro de boro, y una base de Lewis, por ejemplo trifenilfosfina, trifenilamina o dietil-éter.

5 La pivalolactona purificada obtenida con el procedimiento de este invento está caracterizada por tener una estabilidad grandemente mejorada contra la polimerización espontanea durante el almacenamiento a la temperatura ambiente o durante el calentamiento a temperaturas por encima de la
10 temperatura ambiente. Esta estabilidad mejorada es debida principalmente al tratamiento con agua desmineralizada, que realiza la eliminación adecuada de compuestos metálicos contaminantes que proceden de los procedimientos conocidos para la preparación de pivalolactona y/o del tratamiento con el
15 medio alcalino acuoso.

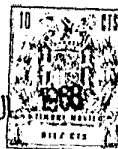
 Adicionalmente, la pivalolactona purificada tiene características mejoradas, desplegadas en la polimerización controlada de pivalolactona para producir un poliéster que tiene un alto peso molecular. Las últimas características me-
20 joradas son debidas principalmente a la eliminación eficaz de impurezas ácidas que afectan desfavorablemente la polimerización controlada, por ejemplo ácido hidroxipiválico, ácido piválico o ácido monocloropiválico. Estas impurezas ácidas son eliminadas completamente o casi completamente de la pivalolac-
25 tona por el tratamiento con el medio alcalino acuoso.



El procedimiento de este invento es ilustrado por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo I.- Una solución que contiene 3% en peso, calculado con relación al peso del disolvente, de pivalolac
5 tona en 1,2-dicloroetano, fué preparada por extracción de una solución acuosa de monocloropivalato de sodio con 1,2-dicloroetano. 100 litros de esta solución fueron introducidos en un recipiente de acero de 200 litros y fueron puestos en con-
tacto íntimo por vigorosa agitación con 20 litros de una so-
lución que comprendía 2% en peso de carbonato de sodio en
10 agua. Esta solución tenía un pH de 11.

Se continuó la agitación durante 10 minutos a una temperatura de 20°C, después de lo cual la mezcla de medios orgánicos y acuosos fué dejada sedimentarse durante un perio-
do de 15 minutos. Subsiguientemente a la eliminación de la
15 fase acuosa, la capa orgánica fué agitada vigorosamente con 20 litros de agua neutra desmineralizada que contenía en total menos de $1 \times 10^{-3}\%$ en peso de compuestos de metal alcali-
no y menos de $0,3 \times 10^{-3}\%$ en peso de compuestos de metales
20 alcalino-térreos, estando calculado cada uno de estos porcen-
tajos como peso de metal con relación al peso de agua. Este mezclado se efectuó a una temperatura de 20°C durante un periodo de 10 minutos. Después de sedimentar la mezcla y eliminar la fase acuosa, se repitió una vez este tratamiento
25 con agua desmineralizada bajo condiciones idénticas.



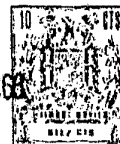
8 JUL

Después de la última sedimentación y eliminación de la fase acuosa, la pivalolactona fue recuperada de la solución orgánica separando el disolvente orgánico por destilación a la presión atmosférica y a una temperatura que fué aumentada gradualmente desde el punto de ebullición normal (83,5°C) hasta valores superiores con el fin de eliminar las últimas cantidades de disolvente orgánico. Esta destilación se efectuó en la presencia de 15 g de ácido pícrico. La pureza de la lactona fué medida acto seguido sobre una base cualitativa durante esta destilación, determinando la temperatura a la que la polimerización espontánea obstaculizaba la destilación normal. En este experimento la temperatura encontrada fue de 135°C.

Subsiguientemente a la eliminación de dicloroetano, la lactona fué sometida dos veces a destilación a una presión de 70 y 20 mm de Hg para eliminar compuestos que tenían un punto de ebullición inferior y superior que la pivalolactona.

Según es conocido, la polimerización controlada de beta-lactonas en la presencia de iniciadores de polimerización apropiados, tales como trifenilamina, trifenilfosfina o bromuro de trifenilfosfonio, para formar poliésteres lineales con un alto peso molecular, es un método de ensayo conveniente para establecer la pureza de beta-lactonas. Cuando estas reacciones de polimerización se llevan a cabo bajo condicio-

8 JUL. 1968



nes por lo demás comparables, los pesos moleculares de los polímeros obtenidos dependen de las cantidades de impurezas presentes en los monómeros, proporcionando mayores cantidades de impurezas menores pesos moleculares.

5 Así, cuando la pivalolactona, obtenida después de la destilación repetida bajo presión reducida, fué sometida al ensayo de polimerización utilizando trifenilfosfina en ca lidad de iniciador, el poliéster formado probó tener un pe-
so molecular que se correspondía con una viscosidad intrínse
10 ca de 5,7 dl/g, medida en alcohol bencílico a 150°C.

Ejemplo II.- (como comparación, no de acuerdo con el invento).

Partiendo de la misma solución de pivalolactona que se describe en el Ejemplo I, se repitió el tratamiento de pu
15 rificación con ciertas omisiones pero bajo condiciones por lo demás idénticas. Las viscosidades intrínsecas fueron medi-
das tal como se indica en el Ejemplo I.

A.- Se omitió el mezclado con agua desmineralizada. La temperatura a la que hubo de ser interrumpida la elimina-
20 ción de dicloroetano resultó en este caso que ora de 95°C, mientras que en el ensayo de polimerización produjo en este caso un polímero que tenía una viscosidad intrínseca de 5,2 dl/g.

B. Cuando se omitió el tratamiento con solución
25 alcalina acuosa, el ensayo de polimerización produjo un po-



líquido que tenía una viscosidad intrínseca de 1,8 dl/g. La eliminación de dicloroetano hubo de ser interrumpida a 120°C.

C. Cuando el disolvente fué eliminado desde la solución de pivalolactona descrita en el ejemplo I sin ninguna purificación, la temperatura durante la destilación no pudo ser elevada por encima de 92°C, mientras que en el ensayo de polimerización se obtuvo un polímero que tenía una viscosidad intrínseca de solamente 1,7 dl/g.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 10 de Julio de 1.967, bajo el núm.31.578/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la purificación de pivalolactona, caracterizado porque consiste en las siguientes etapas: mezclar íntimamente la lactona a una temperatura desde 5 a 95°C con un medio alcalino acuoso que tiene un pH desde 8 a 13,0, someter la mezcla a separación de fases y eliminar la fase acuosa, y subsiguientemente mezclar íntimamente la lactona con agua desmineralizada tal como se describe anteriormente, someter seguidamente la mezcla a separación de fases y eliminar la fase acuosa.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es de 10 a 70°C.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el medio alcalino tiene un pH de 9 a 12.

4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el medio alcalino acuoso comprende hidróxidos o carbonatos de uno o más metales alcalinos o alcalino-térreos o compuestos de amonio.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los compuestos son hidróxido o carbo-



nato de sodio o de amonio.

5 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el mezclado con agua desmineralizada se efectúa a una temperatura desde 5 a 95°C.

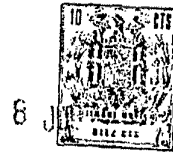
7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura es desde 10 a 70°C.

10 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el agua desmineralizada contiene menos de $3 \times 10^{-3}\%$ en peso de compuestos de metal alcalino, calculado como peso de metal con relación al peso de agua.

15 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el agua desmineralizada tiene un pH desde 3,5 a 8,5.

20 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque cada una de las cantidades utilizadas de medio alcalino acuoso y de agua desmineralizada son como máximo de 1 litro por mol de pivalolactona.

25 11.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se repite el mezclado con medio alcalino en una o más etapas, estando seguida cada etapa por sometimiento de la mezcla a separación de fases y eliminación de la fase acuosa.



12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el mezclado con agua desmineralizada se repite en una o más etapas, estando seguida cada etapa por sumisión de la mezcla a separación
5 de fases y eliminación de la fase acuosa.

13.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado porque las etapas que implican mezclado con medio alcalino acuoso y/o las etapas que implican mezclado con agua desmineralizada se efectúan en contracorriente.
10 to.

14.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el agua desmineralizada contiene adicionalmente menos de $8 \times 10^{-3}\%$ en peso de compuestos de metal alcalino-térreo, calculado como
15 peso de metal con relación al peso del agua.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el porcentaje es inferior a $3 \times 10^{-3}\%$ en peso.

16.- Un procedimiento según una cualquiera de las
20 reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la purificación se lleva a cabo de forma continua.

17.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la purificación se efectúa en la presencia de un disolvente de la pivalolactona, orgánico e inmiscible con agua.
25



18.- Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la solución orgánica ha sido obtenida formando una solución acuosa de una sal de ácido monocloropiválico y extrayendo la solución acuosa con un disolvente de la pivalolactona, orgánico o inmiscible con agua.

19.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, caracterizado porque la solución orgánica contiene como máximo 15% en peso de pivalolactona, calculado con relación al peso del disolvente inmiscible con agua.

20.- Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el porcentaje en peso de pivalolactona es como máximo de 7.

21.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque la fase acuosa separada obtenida después del mezclado con medio alcalino acuoso es extraída con un disolvente de la pivalolactona, orgánico e inmiscible con agua, y la pivalolactona es recuperada desde la solución orgánica así obtenida, con o sin purificación previa.

22.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque la fase acuosa separada obtenida después del mezclado con agua desmineralizada es extraída con un disolvente de la pivalolactona, orgánico e inmiscible con agua, y la pivalolactona es recuperada desde la solución orgánica así obtenida, con o sin purifica-



ción previa.

23.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, caracterizado porque el disolvente orgánico inmiscible con agua es un hidrocarburo alifático halogenado.

24.- Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el disolvente es 1,2-diclorooctano.

25.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 24, caracterizado porque después de la purificación la lactona es separada de la solución orgánica por destilación.

26.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque la pivalolactona purificada es sometida a destilación bajo presión reducida.

27.- Un procedimiento según las reivindicaciones 25 o 26, caracterizado porque la destilación se efectúa en la presencia de un compuesto que estabiliza la lactona contra la polimerización.

28.- Un procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque el compuesto es un trinitrofenol.

29.- Un procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque el compuesto es ácido pícrico.

MGM/-
27.5.68



30.- Un procedimiento para la purificación
de pivalolactona.

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

5 Esta Memoria consta de diecinueve hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Alvarez